



**Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo**

**Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería**

**Área Académica de Química**

**“Síntesis de agentes entrecruzantes para la formación de  
redes poliméricas con aplicación en resinas dentales”**

**Tesis**

Que para obtener el título de

**LICENCIADA EN QUÍMICA**

Presenta

**ALMA ANTONIA PÉREZ MONDRAGÓN**

Directores de tesis

**Dra. Ana María Herrera González**

**Dr. Jesús García Serrano**

Mineral de la Reforma, Hgo., febrero 2015.



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO**  
**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**  
 Licenciatura en Química

**M. en A. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO,**  
**DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR**  
**DE LA U.A.E.H.,**  
**Presente:**

Por este medio le comunico que el Jurado asignado a la pasante de Licenciatura en Química, **Alma Antonia Pérez Mondragón** quien presenta el trabajo de titulación **“Síntesis de agentes entrecruzantes para la formación de redes poliméricas con aplicación en resinas dentales”** después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación firman de conformidad los integrantes del Jurado:

- PRESIDENTE: M.C. Araceli Sierra Zenteno
- PRIMER VOCAL: Dra. Ana María Herrera González
- SEGUNDO VOCAL: Dr. Jesús García Serrano
- TERCER VOCAL: Dr. Oscar Rodolfo Suárez Castillo
- SECRETARIO: Dra. Susana Rojas Lima
- PRIMER SUPLENTE: Dra. Myriam Meléndez Rodríguez
- SEGUNDO SUPLENTE: M.C. Carlos Enrique Cuevas Suárez

Sin otro particular, reitero a usted la seguridad de mi atenta consideración.

ATENTAMENTE  
 “Amor, Orden y Progreso”  
 Mineral de la Reforma, Hidalgo a 28 de enero de 2015.

Dra. Susana Rojas Lima  
 Coordinadora Adjunta de la Lic. en Química.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA  
 DE HIDALGO



CENTRO DE INVESTIGACIONES  
 QUÍMICAS



Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería,  
 Carretera Pachuca - Tulancingo Km. 4.5, Ciudad del Conocimiento,  
 Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma,  
 Hidalgo, México, C.P. 42184  
 Tel. +52 771 7172000 ext. 2218  
 quimica.icbi@uaeh.edu.mx



El presente trabajo se realizó en el **Laboratorio de Polímeros** del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, bajo la dirección de los doctores Ana María Herrera González y Jesús García Serrano.

Los resultados del presente trabajo fueron aceptados, para ser presentados en:

**VI Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales (VI CNCIM)** con Sede en la Universidad Autónoma de Ciudad Juárez. “Síntesis de dialilcarbonatos como nuevos monómeros diluyentes de BisGMA para la preparación de resinas compuestas de uso odontológico y como agentes entrecruzantes de metilmetacrilato” Cuevas-Suárez, C.E., **Pérez-Mondragón, A.A.**, Barajas-Zuñiga, J.V., García-Serrano, J., Herrera-González, Ana M.\* Ciudad Juárez, Marzo 2-6, 2015, Memorias de congreso 2015.

## DEDICATORÍA

A mis padres

**Ramón Pérez Moreno y Eunice Mondragón Romero**, que me han apoyado durante tantos años, gracias por todo el tiempo y el amor brindado durante toda la vida, me faltaría vida para poder regresarles todo lo que han hecho ustedes por mí.

A mis hermanos

**Denisse, Laura y Alex** en quienes encuentro un ejemplo a seguir y una de las razones para seguirme superando.

A mis sobrinos

**Merary y Fernando** por ser la alegría de mi vida y el impulso de ser mejor cada día para ser un ejemplo para ustedes...los amo.

¡¡¡ Gracias!!!

## **Agradecimientos**

Primeramente quiero agradecer a **Dios** por darme vida y salud para realizar esta nueva meta.

A la **Dra. Ana María Herrera González** y al **Dr. Jesús García Serrano** por darme la oportunidad de trabajar bajo su dirección, por toda la confianza que han depositado en mí y por todas sus facilidades otorgadas durante el desarrollo de este trabajo.

A **Juana Vianely Barajas Zuñiga** gracias por todo su apoyo, amistad incondicional, consejos, cariño y risas durante esta aventura que decidimos emprender juntas.

Al **I.M. Martin Caldera Villalobos** por su amistad incondicional, consejos y buenos momentos que pasamos juntos y por toda su asesoría técnica durante el desarrollo de este trabajo.

Al **M.C. Carlos Enrique Cuevas Suárez**, por todo el apoyo, amistad y consejos brindados al haber realizado este trabajo.

Agradezco también a **Vincent Romero Hernández** por todo su apoyo para no darme por vencida, por su amistad y su amor brindado durante todo el tiempo que hemos estado juntos y por lo que viene en el futuro, te amo.

## **Agradecimientos**

Este trabajo de investigación se realizó con el financiamiento de los proyectos Ciencia Básica del CONACyT con clave **CB-168071 y CB-00157534**.

Al CONACyT por la beca otorgada a través del proyecto CB-168071, con número de becario **21456**.

# ÍNDICE

Página

Lista de figuras.....	11
Lista de esquemas .....	12
Lista de tablas .....	13
Resumen.....	16
Introducción.....	17
Justificación.....	18
Objetivos .....	19
Objetivo general.....	19
Objetivos específicos .....	19
Capítulo I. Marco teórico .....	20
1.1 Polímeros.....	20
1.1.1 Concepto de polímero.....	20
1.1.2 Clasificación de polímeros .....	20
1.2 Síntesis de polímeros .....	24
1.2.1 Polimerización en cadena.....	24
1.2.1.1 Polimerización vía radicales libres.....	25
1.2.1.2 Polimerización iónica .....	29
1.2.1.2.1 Polimerización catiónica.....	29
1.2.1.2.2 Polimerización aniónica .....	30
1.2.2 Polimerización por pasos o etapas o condensación .....	31
1.3 Agente entrecruzante.....	32
1.3.1 Aplicaciones de agentes entrecruzantes.....	32
1.4 Materiales compuestos .....	34
1.4.1 Clasificación.....	35
1.5. Resinas compuestas.....	36
1.5.1 Composición .....	37
1.5.1.1 Matriz orgánica .....	37

1.5.1.2 Relleno inorgánico .....	38
1.5.1.3 Agente de acoplamiento .....	39
Capítulo II. Antecedentes .....	42
Capítulo III. Desarrollo experimental .....	45
3.1 Equipo.....	45
3.2 Reactivos y disolventes .....	46
3.3 Síntesis del 1,4-bis(acriloiloximetil) benceno (1,4-BAMB).....	49
3.4 Síntesis del <i>p</i> -alilcarbonatobenzoato de alilo ( <i>p</i> -ACBA).....	52
3.5 Síntesis de polímeros .....	54
3.5.1 Homopolimerización de los monómeros 1,4-BAMB, <i>p</i> -ACBA, BisGMA y el MMA.....	54
3.5.2 Evaluación del monómero 1,4-BAMB como agente entrecruzante del MMA .....	55
3.5.3 Evaluación del monómero <i>p</i> -ACBA como agente entrecruzante del MMA .....	55
3.6 Extracción sol-gel de los homopolímeros y copolímeros 56_Toc410210431	
3.7 Formulación del material compuesto .....	57
3.7.1 Silanización del material de relleno.....	57
3.7.2 Formulación de material compuesto y obtención de probetas .....	57
Capítulo IV. Resultados y discusión .....	60
4.1 Caracterización del 1,4-BAMB .....	61
4.1.1 Propiedades físicas.....	61
4.1.2 Espectro de IR del compuesto 1,4-BAMB.....	62
4.1.3 Espectro de RMN de <sup>1</sup> H del 1,4-BAMB.....	64
4.1.4 Espectro de RMN de <sup>13</sup> C del 1,4-BAMB .....	65
4.2 Caracterización del <i>p</i> -ACBA .....	66
4.2.1 Propiedades físicas.....	66
4.2.2 Espectro de IR del compuesto <i>p</i> -ACBA .....	67
4.2.3 Espectro de RMN de <sup>1</sup> H del <i>p</i> -ACBA .....	68
4.2.4 Espectro de RMN de <sup>13</sup> C del <i>p</i> -ACBA.....	69

4.3 Homopolimerización de 1,4-BAMB, <i>p</i> -ACBA, BisGMA y el MMA .....	71
4.4 Análisis por espectroscopía de FTIR del homopolímero poli(1,4-BAMB) y los copolímeros con poli(1,4-BAMB-co-MMA) .....	72
4.5 Análisis por espectroscopía de FTIR del homopolímero poli( <i>p</i> -ACBA) y los copolímeros con poli( <i>p</i> -ACBA-co-MMA) .....	74
4.5 Evaluación de los monómeros 1,4-BAMB y <i>p</i> -ACBA como agentes entrecruzantes del metilmetacrilato. ....	76
4.7 Preparación de materiales compuestos .....	77
4.8 Análisis termogravimétrico .....	79
4.9 Valoración de la resistencia flexural y el módulo de flexión .....	83
Capítulo VI. Conclusiones .....	86
Referencias .....	87
Anexo 1 .....	91

## Lista de figuras

Figura 1. Clasificación de polímeros .....	21
Figura 2. Polímero lineal (a), ramificado (b) y entrecruzado (c).....	22
Figura 3. Esquema general de síntesis de polímeros .....	24
Figura 4. Formación de radicales libres del BPO .....	25
Figura 5. Iniciación de la polimerización del estireno .....	26
Figura 6. Propagación de la polimerización del estireno .....	27
Figura 7. Terminación por adición de dos cadenas en crecimiento de estireno .....	28
Figura 8. Terminación de la polimerización del estireno mediante desproporción .....	29
Figura 9. Polimerización catiónica.....	30
Figura 10. Polimerización aniónica.....	31
Figura 11. Clasificación de material compuesto .....	35
Figura 12. Composición de una resina compuesta .....	37
Figura 13. Monómeros que componen la matriz orgánica de resinas compuestas para uso dental.....	38
Figura 14. Molécula de 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato.....	40
Figura 15. Silanización del material de relleno .....	41
Figura 16. Estructura química del poli(metilmetacrilato).....	43
Figura 17. Ensayo de Flexión de tres puntos .....	59
Figura 18. Estructura de los monómeros bifuncionales sintetizados.....	61
Figura 19. Sólido cristalino 1,4-BAMB.....	62
Figura 20. Espectro de IR del compuesto 1,4-BAMB.....	63
Figura 21. Espectro de RMN <sup>1</sup> H del monómero 1,4-BAMB en el rango de 7.5 a 5.2 ppm en CDCl <sub>3</sub> .....	65
Figura 22. Espectro de RMN de <sup>13</sup> C del 1,4-BAMB.....	66
Figura 23. Espectro IR del compuesto <i>p</i> -ACBA .....	68
Figura 24. Espectro de RMN de <sup>1</sup> H del monómero <i>p</i> -ACBA en el rango de 8.2 a 6.2 ppm en CDCl <sub>3</sub> .....	69
Figura 25. Espectro de RMN de <sup>13</sup> C del <i>p</i> -ACBA .....	70

Figura 26. Espectro de FTIR del homopolímero poli(1,4-BAMB) y los copolímeros poli(1,4-BAMB-co-MMA) .....	74
Figura 27. Espectro de FT-IR del homopolímero poli( <i>p</i> -ACBA) y los copolímeros poli( <i>p</i> -ACBA-co-MMA) .....	76
Figura 28. Porcentaje en gel del copolímero 80/20 de poli(BisGMA-co- <i>p</i> -ACBA) ..	78
Figura 29. Termogramas de los homopolímeros del poli(1,4-BAMB) y poli(MMA), y de los copolímeros poli(1,4-BAMB-co-MMA) con diferentes proporciones.....	79
Figura 30. Termogramas del homopolímero poli( <i>p</i> -ACBA) y los copolímeros poli( <i>p</i> -ACBA-co-MMA) .....	80
Figura 31. Comportamiento mecánico de los materiales termopolimerizados. ....	85
Figura 32. Espectro de IR del 1,4 Bencenodimetanol .....	91
Figura 33. Espectro de FTIR del copolímero poli(1,4-BAMB-co-MMA) (50/50).....	92
Figura 34. Espectro de FTIR del copolímero poli(1,4-BAMB-co-MMA) (80/20).....	93
Figura 35. Espectro de FTIR del copolímero poli(1,4-BAMB-co-MMA) (90/10).....	94
Figura 36. Espectro de FTIR del copolímero poli( <i>p</i> -ACBAco-MMA) (60/40) .....	95
Figura 37. Espectro de FTIR del copolímero poli( <i>p</i> -ACBA-co-MMA) (80/20) .....	96
Figura 38. Espectro de FTIR del copolímero poli( <i>p</i> -ACBA-co-MMA) (90/10) .....	97

## Lista de esquemas

Esquema 1. Ruta de síntesis del BisGMA.....	44
Esquema 2. Síntesis del 1,4-BAMB .....	50
Esquema 3. Síntesis del <i>p</i> -ACBA.....	53

## Lista de tablas

Tabla 1. Disolventes y reactivos.....	46
Tabla 2. Solubilidad de 1,4-BAMB.....	51
Tabla 3. Miscibilidad del <i>p</i> -ACBA .....	53
Tabla 4. Porcentaje en peso de los monómeros 1,4-BAMB/MMA utilizados en las reacciones de polimerización .....	55
Tabla 5. Porcentaje en peso de los monómeros <i>p</i> -ACBA/MMA utilizados en las reacciones de polimerización .....	56
Tabla 6. %Gel de los homopolímeros .....	71
Tabla 7. Porcentaje en gel MMA entrecruzado con los monómeros 1,4-BAMB o <i>p</i> -ACBA, respectivamente. ....	77
Tabla 8. Temperaturas de estabilidad térmica calculados por TGA de los homopolímeros y copolímeros sintetizados.....	80
Tabla 9. Resistencia flexural y módulo de flexión de los materiales preparados con el monómero <i>p</i> -ACBA .....	83
Tabla 10. Prueba estadística ANOVA de un factor de los materiales preparados con el monómero <i>p</i> -ACBA.....	84

## Símbolos y abreviaturas

ATR	Reflectancia totalmente atenuada
°C	Grados centigrados
1,4-BAMB	1,4-Bis(acriloiloxi metil) benceno
<i>p</i> -ACBA	<i>p</i> -alilcarbonatobenzoato de alilo
BisGMA	Bisfenolglicidilmetacrilato
BPO	Peróxido de benzoilo
cm <sup>3</sup>	Centímetro cubico
g	Gramos
Hz	Hertz
IR	Espectroscopia Infrarroja
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
J	Constante de acoplamiento
mL	Mililitros
MMA	Metilmetacrilato
MPa	Mega pascales
PMMA	Poli(metil metacrilato)
ppm	Partes por millón
RMN 13C	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono-13
RMN 1H	Resonancia Magnética Nuclear de Protón
TGA	Análisis Termogravimétrico
THF	Tetrahidrofurano
h	hora
FTIR	Espectroscopia Infrarroja con trasformada de Fourier
min	minutos
mmol	milimoles
TGA	Termogravimétrico
mg	miligramo
EGDMA	Etilenglicol-dimetacrilato
TEGDMA	Trietilenglicol-dimetacrilato
UDMA	Dimetacrilato de uretano
MCM	Matriz metálica
MCC	Matriz cerámica
MCP	Matriz polimérica
mm	milimetro
μm	micrómetro
ANOVA	Análisis de la varianza
gl	Grados de libertad
F	Fuerza

Sig	Significancia
BDMA	1,4-butanodiol dimetacrilato
BHDMA	2,3-dihidroxibutanodiol 1,4-dimetacrilato
EDMA	Etilen dimetacrilato
HD	1,5-hexadieno
DVG	1,5-hexadieno-3,4-diol
1,3 DMH	1,3-di(2-hidroxi-3-metacrililoiloxipropoxi) benceno
1,4 DMH	1,4-di(2-hidroxi-3-metacrililoiloxipropoxi) benceno
TRIM	Trimetilolpropano trimetacrilato

## Resumen

En este trabajo se describe la síntesis y caracterización de los compuestos 1,4-bis(acriloiloximetil)benceno (1,4-BAMB) y *p*-alilcarbonatobenzoato de alilo (*p*-ACBA). El 1,4-BAMB y el *p*-ACBA fueron caracterizados por las técnicas espectroscópicas de FTIR, RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ . Los dos monómeros fueron homopolimerizados en masa y se estudiaron como agentes entrecruzantes del metilmetacrilato (MMA). Ambos compuestos son capaces de entrecruzar al MMA a bajas y altas concentraciones. Los polímeros fueron caracterizados por FTIR/ATR y térmicamente por TGA para valorar su estabilidad térmica en función de la concentración inicial de los comonómeros, encontrando que los copolímeros entrecruzados muestran una significativa mejora en la estabilidad térmica en comparación con sus respectivos homopolímeros. En el caso del monómero *p*-ACBA también fue copolimerizado con el monómero comercial bisglicidilmetacrilato (BisGMA), para evaluarlo como eluyente en una nueva resina dental, mostrando propiedades mecánicas dentro de la norma ISO 4049 (1).

## Introducción

Muchos materiales poliméricos son capaces de absorber grandes cantidades de agua, pero son insolubles en ella, lo cual muchas veces es originado por su estructura tridimensional o grado de entrecruzamiento. Los entrecruzamientos son uniones reales, a través de enlaces, entre dos o más segmentos de la misma cadena o de diferentes cadenas poliméricas (2).

La red tridimensional de los polímeros es estabilizada por agentes entrecruzantes, los cuales contiene dos o más dobles enlaces reactivos. Debido a la estructura simétrica de algunos monómeros, los dobles enlaces tienen reactividad similar (3). Los agentes entrecruzantes pueden presentar enlaces covalentes, cargas complejas, enlaces por puentes de hidrógeno, interacciones tipo van der Waals o interacciones hidrófobas, dependiendo de su estructura y naturaleza (2). La característica fundamental del agente entrecruzante es su capacidad de unir las cadenas del polímero lineal o ramificado, de tal manera que se formen redes tridimensionales fuertemente unidas entre sí confiriéndole insolubilidad y resistencia térmica (4).

Algunas de las resinas acrílicas más utilizadas en odontología restaurativa son polímeros de fácil manipulación, bajo costo y excelente biocompatibilidad. Las primeras resinas fabricadas a base de polimetilmetacrilato consistían en la unión lineal de moléculas de metilmetacrilato, que tenían como ventaja una apariencia natural en prótesis y resistencia al impacto y a la flexión. Sin embargo presentaban desventajas como ser poco resistentes al desgaste y no presentaban estabilidad

en el color. No fue hasta la década de los 50 que se presentó un gran avance en la producción de prótesis artificiales, el desarrollo de agentes entrecruzantes que permitía que la estructura de la resina pasara de ser lineal a entrecruzada, teniendo como resultado mayor resistencia mecánica al desgaste (5).

## Justificación

Los materiales poliméricos encuentran infinidad de aplicaciones en distintos ámbitos cotidianos y profesionales. Dentro del ámbito profesional, las resinas acrílicas a base de metilmetacrilato y las resinas compuestas a base de BisGMA, encuentran una aplicación importante en la odontología, de manera que estos materiales son ampliamente utilizados en la restauración de órganos dentarios. Estos materiales, a pesar de poseer excelentes propiedades mecánicas, aún presentan ciertos inconvenientes que limitan su uso. La necesidad de tener nuevos materiales poliméricos con características y aplicaciones específicas, promueve la síntesis de nuevos monómeros bifuncionales, con aplicaciones como agentes entrecruzantes y eluyentes para la formulación de resinas compuestas.

El diseño de compuestos con la estructura 1,4-bis(acrilóloximetil)benceno (1,4-BAMB) y *p*-alilcarbonatobenzoato de alilo (*p*-ACBA) en estado líquido a temperatura ambiente, tienen la capacidad de homopolimerizar y copolimerizar, usando la técnica de masa, con monómeros comerciales. Además ambos monómeros 1,4-BAMB y *p*-ACBA debido a su tetrafuncionalidad, son capaces de entrecruzar al metilmetacrilato confiriéndole mayor estabilidad térmica y menor solubilidad. El monómero *p*-ACBA por su miscibilidad en BisGMA puede ser

utilizado como componente en la formulación de nuevas resinas dentales que tengan propiedades mecánicas dentro de la norma ISO 4049.

## Objetivos

### ***Objetivo general***

- Sintetizar y caracterizar nuevos monómeros bifuncionales capaces de entrecruzarse y entrecruzar al metilmetacrilato, para la formación de redes poliméricas con posibles aplicaciones en la formulación de resinas compuestas.

### ***Objetivos específicos***

- Sintetizar el nuevo monómero 1,4-bis(acrilóloximetil) benceno (1,4-BAMB) y estudiar su aplicación como agente entrecruzante del metilmetacrilato.
- Sintetizar el monómero *p*-alilcarbonatobenzoato de alilo (*p*-ACBA) y estudiar su aplicación en la formulación de nuevas resinas con aplicación dental.
- Caracterizar los monómeros sintetizados por medio de RMN <sup>1</sup>H, RMN <sup>13</sup>C, e IR.
- Sintetizar los homopolímeros de los monómeros 1,4-BAMB y *p*-ACBA.
- Sintetizar los copolímeros de cada monómero 1,4-BAMB y *p*-ACBA con metilmetacrilato y con BisGMA.
- Determinar la resistencia flexural y el módulo de flexión de materiales compuestos elaborados con el monómero *p*-ACBA.

- Determinar por TGA la estabilidad térmica de los polímeros de metilmetacrilato entrecruzados con los nuevos monómeros.

## Capítulo I. Marco teórico

### **1.1 Polímeros**

#### **1.1.1 Concepto de polímero**

La IUPAC define a un polímero como una macromolécula de relativamente alto peso molecular, cuya estructura está comprendida esencialmente por la repetición de unidades derivadas de moléculas de bajo peso molecular denominadas monómeros, las cuales se unen mediante el proceso de polimerización. El término “relativamente alto peso molecular”, se refiere al hecho de que al introducir o remover una o varias de estas unidades monoméricas de bajo peso molecular no se afectan las propiedades del polímero (6).

Los polímeros son generalmente moléculas orgánicas de cadenas hidrocarbonadas grandes, con pesos moleculares que van desde 10 000 hasta más de 1 000 000 g/mol. Los polímeros se obtienen mediante una reacción química llamada polimerización. Donde las moléculas más pequeñas se unen entre sí, a través de enlaces covalentes, para crear estas macromoléculas (6; 7).

#### **1.1.2 Clasificación de polímeros**

Los polímeros pueden clasificarse de diferentes formas: por su estructura, por su composición y por sus propiedades mecánicas, entre otras. En la Figura 1 se muestran algunas clasificaciones. Según su estructura, los polímeros se dividen

en lineales, ramificados y entrecruzados (8). También se puede clasificar a un polímero por su número de monómeros en su estructura; estos se dividen en homopolímeros (un solo monómero) y copolímeros (dos o más monómeros). Por último se encuentra la clasificación por sus propiedades termomecánicas que se dividen en termoplásticos y termoestables.

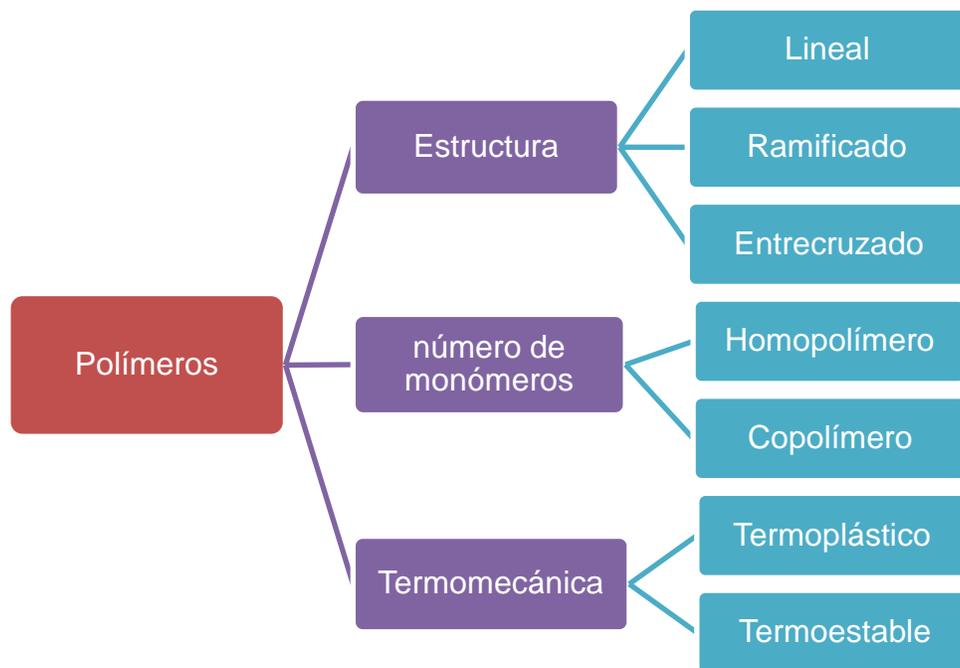


Figura 1. Clasificación de polímeros

Un polímero lineal es una macromolécula cuya estructura comprende esencialmente la repetición múltiple y secuenciada lineal de unidades monómeras (6). Los polímeros lineales son generalmente termoplásticos (9) (Figura 2, inciso a).

Un polímero ramificado contiene cadenas en forma de ramas laterales que se conectan a la cadena principal durante la síntesis del polímero. La ramificación

impide el movimiento relativo de las cadenas moleculares, como resultado se incrementa la resistencia a la deformación y la resistencia al agrietamiento por esfuerzo. Su densidad es menor que la de un polímero lineal porque las ramas interfieren con la eficiencia de empacamiento de las cadenas de polímero (Figura 2, inciso b).

Los polímeros entrecruzados implican la formación de una red tridimensional formada por la unión con enlaces covalentes o iónicos de las diferentes cadenas poliméricas de igual o diferente naturaleza. La obtención de redes poliméricas puede llevarse a cabo con la reacción de polimerización de monómeros con tres o más funcionalidades que se unan con otros monómeros de tres o más funcionalidades para formar una única molécula de tamaño infinito (9). Estos polímeros son materiales termoestables debido a su estructura entrecruzada no funden y son insolubles (9) (Figura 2, inciso c).

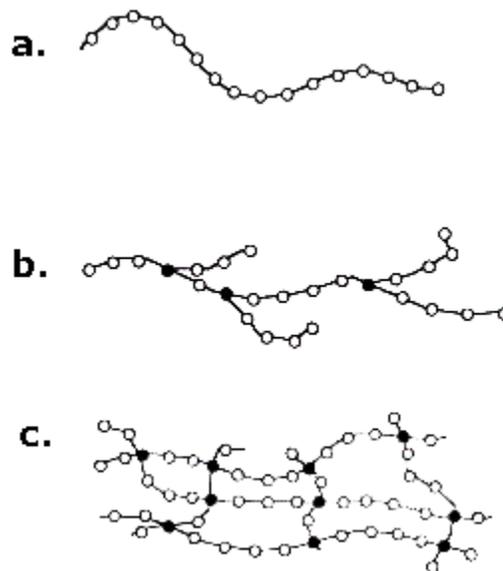


Figura 2. Polímero lineal (a), ramificado (b) y entrecruzado (c)

Los polímeros también se clasifican según su composición como copolímeros y homopolímeros, dependiendo del número de monómeros de diferente naturaleza química en su estructura.

Los copolímeros son aquellos donde se combinan dos o más tipos de monómeros para impartir propiedades y características especiales al polímero provenientes de cada monómero, como una mayor resistencia, tenacidad y estabilidad térmica. Por otro lado, los homopolímeros constan de un único tipo de estructura monomérica que se repite indefinidamente formando una cadena polimérica, que dependiendo de la estructura química del monómero precursor, se obtiene el polímero con características físicas y químicas definidas (8).

También, los polímeros se clasifican según su respuesta mecánica frente a la temperatura en termoplásticos y termoestables. Los polímeros termoplásticos son aquellos que se ablandan al calentarse y se endurecen al enfriarse. Estos materiales, a nivel molecular, a medida que la temperatura aumenta la fuerza de los enlaces secundarios se debilita y esto facilita el movimiento relativo de las cadenas adyacentes al aplicar un esfuerzo, son relativamente blandos y dúctiles. La mayoría de los polímeros lineales y de estructura ramificada pertenecen a esta subdivisión (9; 10). Los polímeros termoestables son los que no se ablandan al calentarse y generalmente son polímeros entrecruzados o redes poliméricas. El entrecruzamiento dificulta el movimiento de vibración y rotación de las cadenas poliméricas a temperaturas elevadas. Solo a temperaturas excesivamente altas se genera la ruptura de estos enlaces, degradando al polímero. Los polímeros

termoestables son generalmente más duros, más frágiles y con mejor estabilidad dimensional que los termoplásticos (10).

## 1.2 Síntesis de polímeros

Existen dos mecanismos de polimerización (Figura 3), los cuales son:

- Polimerización en cadena
- Polimerización por pasos o etapas

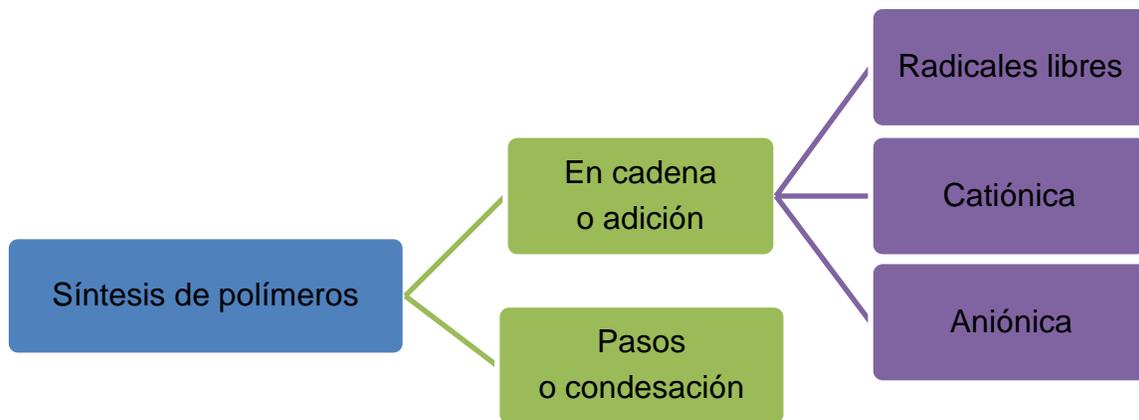


Figura 3. Esquema general de síntesis de polímeros

### 1.2.1 Polimerización en cadena

La polimerización en cadena requiere en que las moléculas de partida dispongan de dobles enlaces carbono-carbono ( $C=C$ ) que se rompan homolíticamente o heterolíticamente, dando lugar a centros reactivos de tipo radical libre, anión o catión, para la unión sucesiva de monómeros, favoreciendo reacciones en cadena.

La polimerización por adición puede llevarse a cabo vía radicales libres o iónicamente (9).

### 1.2.1.1 Polimerización vía radicales libres

Los alquenos se pueden considerar monómeros que polimerizan mediante una reacción en cadena generalmente vía radicales libres. El monómero se consume rápidamente al inicio de la reacción, adicionándose a la cadena en crecimiento (11; 12).

Los pasos de la polimerización por radicales libres son iniciación, propagación y terminación (13). Además de estas etapas, este mecanismo de polimerización involucra, previo a la etapa de iniciación, la generación de radicales libres con un iniciador como el peróxido de benzoilo (BPO). La generación de radicales libres se logra por una ruptura homolítica en el iniciador (radical primario), Figura 4. Dicha ruptura se lleva a cabo por efecto de la temperatura, radiación UV, radiación visible o gamma, entre otras.

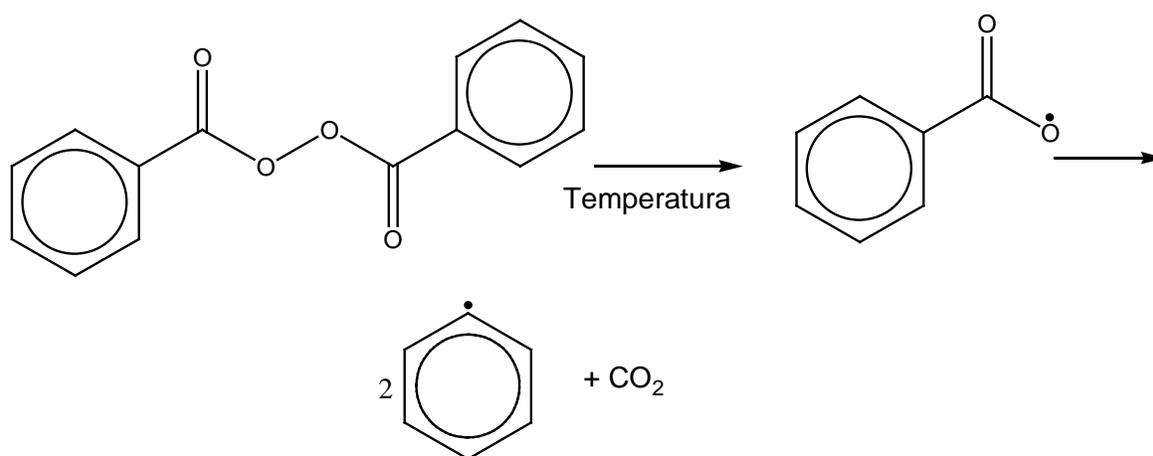


Figura 4. Formación de radicales libres del BPO

**Iniciación:** La polimerización del estireno se utilizará de ejemplo (Figuras 5-8). En la reacción de iniciación el monómero (estireno) en presencia del radical primario (14) sufre la ruptura homolítica de uno de sus enlaces C=C y reacciona con el radical primario formando un enlace covalente. El monómero unido al radical primario es una nueva especie química llamada macroradical porque posee un electrón desapareado lo que lo hace inestable, muy reactivo y tiende a reaccionar en cadena con otras moléculas de monómero (13) (Figura 5).

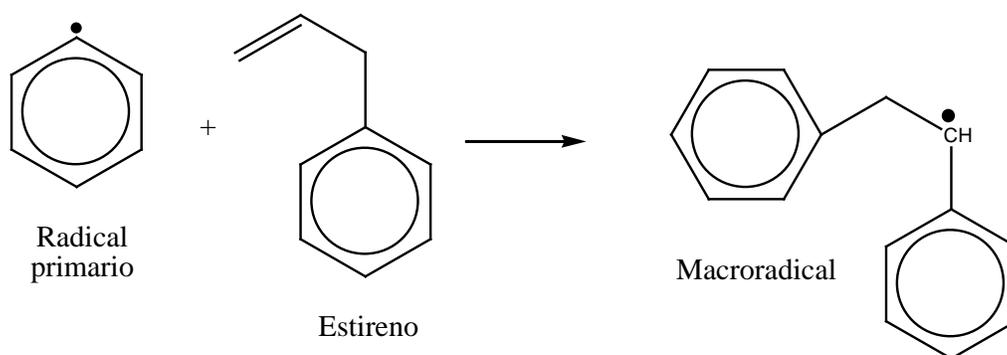


Figura 5. Iniciación de la polimerización del estireno

**Propagación:** Es una reacción en cadena que se produce mediante la adición sucesiva de monómero al macroradical. A esta cadena se le conoce como cadena en crecimiento (14) (Figura 6).

**Terminación:** Esta etapa puede ocurrir por dos mecanismos:

- a) Adición: acoplamiento de dos cadenas en crecimiento (Figura 7).

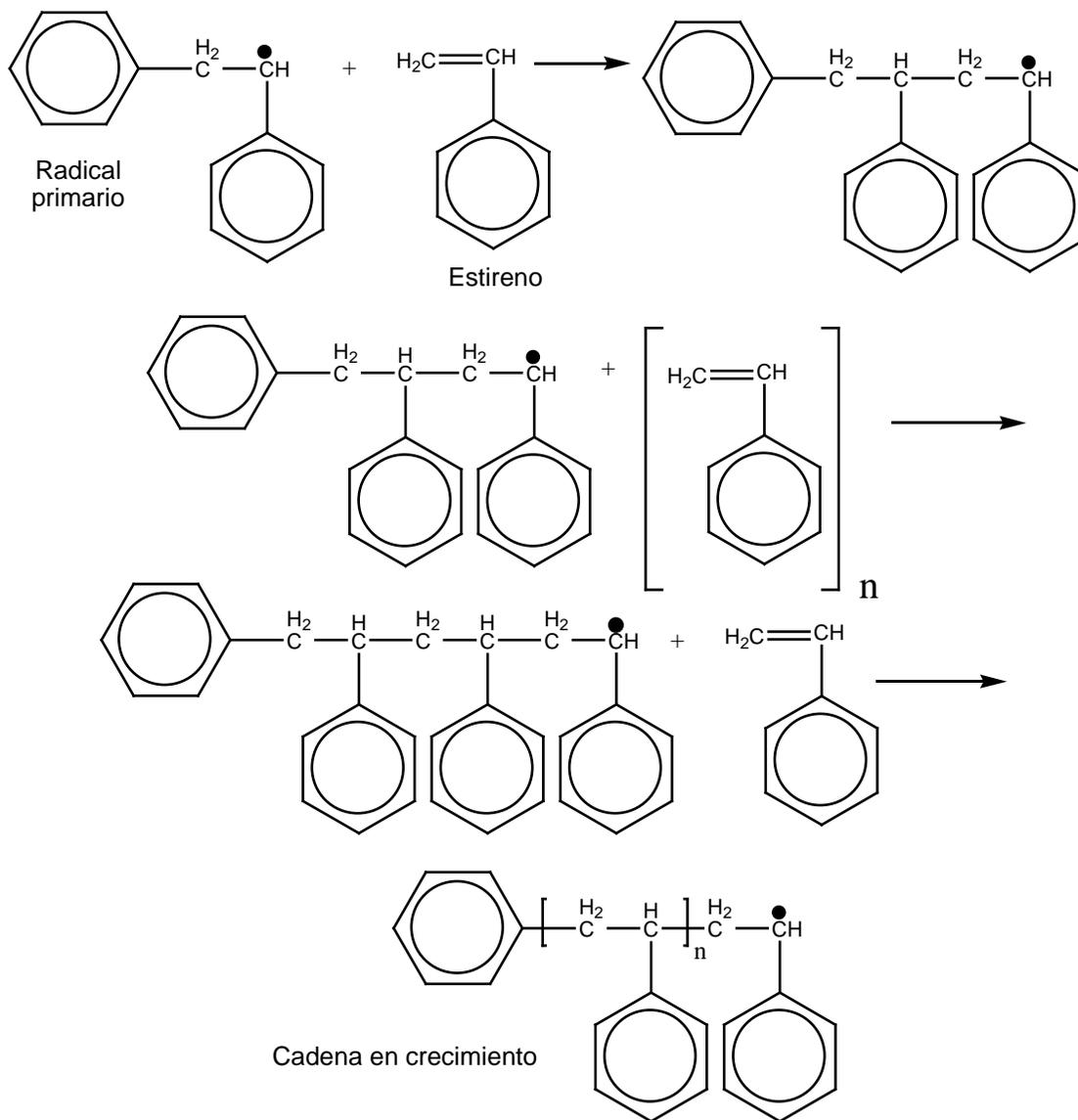


Figura 6. Propagación de la polimerización del estireno

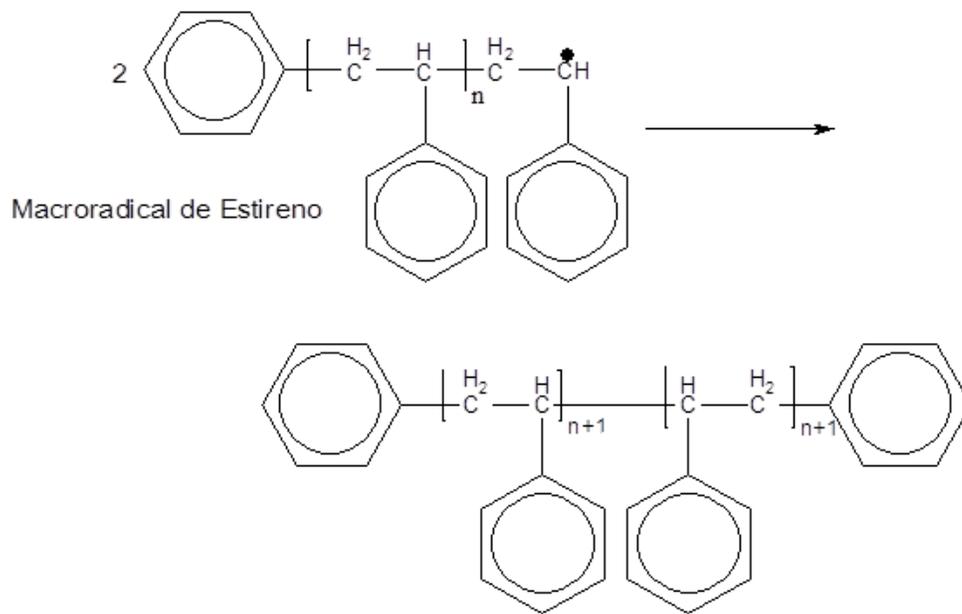


Figura 7. Terminación por adición de dos cadenas en crecimiento de estireno

- b) Desproporción: Este proceso incluye la transferencia de un átomo de hidrógeno del extremo de una cadena al radical libre del extremo de otra cadena en crecimiento, quedando las cadenas “muertas”. Una cadena termina con una insaturación en el extremo y la otra saturada al aceptar el átomo de hidrógeno (14) (Figura 8).

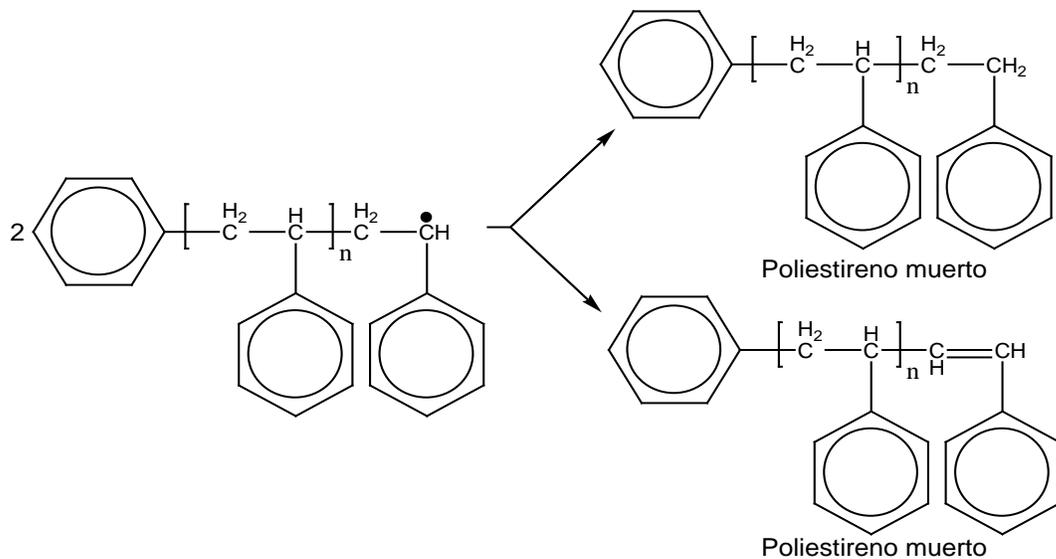


Figura 8. Terminación de la polimerización del estireno mediante desproporción

### 1.2.1.2 Polimerización iónica

Las polimerizaciones iónicas son también reacciones en cadena y siguen los tres mismos pasos que la polimerización vía radicales libres. La diferencia entre ellas es que la polimerización iónica es iniciada por un ión y no por un radical libre.

#### 1.2.1.2.1 Polimerización catiónica

La polimerización catiónica generalmente es iniciada por un ión hidrógeno que es cedido por un ácido fuerte. Un catión de esta naturaleza se une a una molécula de monómero aceptando un par de electrones del monómero, de manera que se forma un nuevo catión (11). La polimerización puede tener lugar sólo cuando las condiciones termodinámicas y cinéticas permiten que el carbocatión reaccione con otros monómeros (15) (Figura 9).

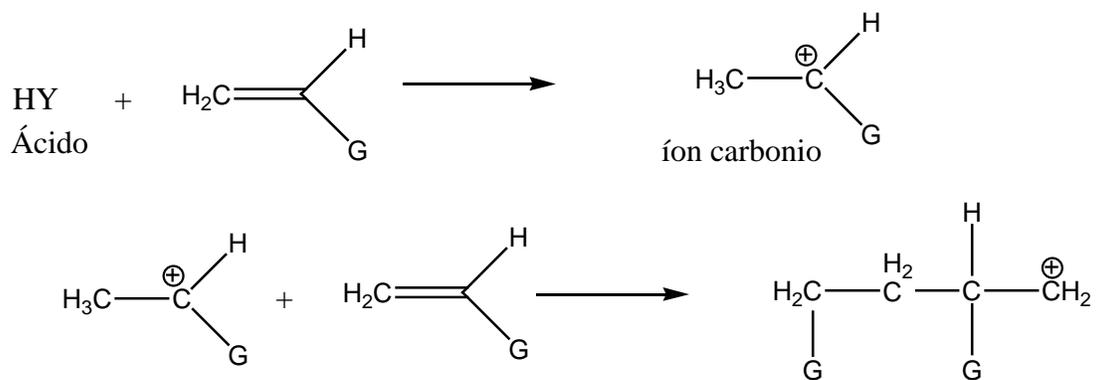


Figura 9. Polimerización catiónica

#### 1.2.1.2.2 Polimerización aniónica

En este tipo de polimerización la iniciación se efectúa por adición de un anión, el cual se forma por la disociación de bases fuertes como hidróxidos, alquil-litio o alcóxidos que reaccionan con el monómero para formar un centro reactivo aniónico. La propagación se efectúa mediante la adición de unidades de monómero al extremo de la cadena que tiene la carga negativa. Los extremos de la cadena en crecimiento del polímero tienen carga negativa, la terminación sólo puede ocurrir por transferencia de carga ya sea del monómero o del disolvente o por la adición de un agente neutralizador a la solución (13) (Figura 10).

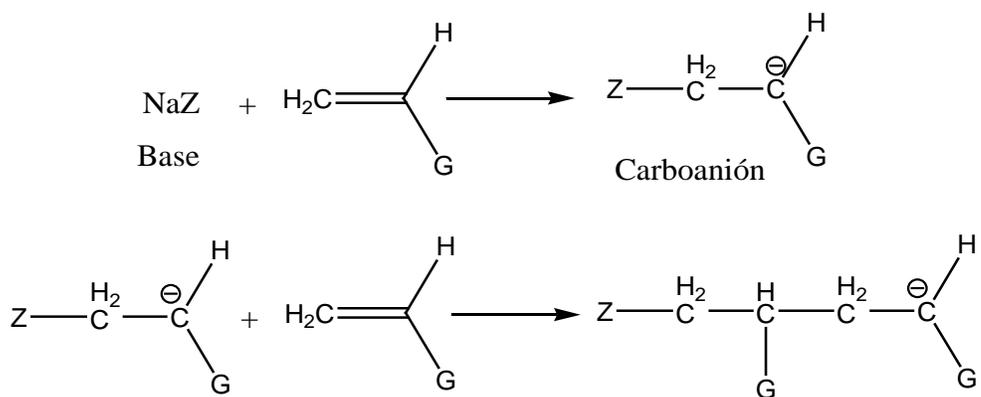


Figura 10. Polimerización aniónica

### 1.2.2 Polimerización por pasos o etapas o condensación

Los términos de polímero por pasos o etapas y polímero en cadena fueron sugeridos por primera vez por Carothers basándose en si la unidad de repetición del polímero contiene o no los mismos átomos que el monómero. En la polimerización por pasos o etapas la unidad de repetición contiene menos átomos. Debido a esto, existe la formación de productos secundarios durante el proceso de polimerización y el esqueleto del polímero contiene normalmente átomos de más de una clase de elementos (10). Los polímeros obtenidos por condensación pueden ser termoplásticos o termoestables.

El término de crecimiento escalonado se refiere a las polimerizaciones en las que el peso molecular del polímero aumenta de manera lenta y escalonada a medida que aumenta el tiempo de reacción. Carothers demostró que la química de la polimerización de condensación es básicamente la misma que la de las reacciones clásicas de condensación que dan como resultado la formación de monómeros de ésteres, amidas, etc. La diferencia principal es que los reactivos

utilizados para la formación de polímeros son bifuncionales en lugar de monofuncionales (9).

### **1.3 Agente entrecruzante**

Un agente entrecruzante es una especie química que tiene como característica principal que en su estructura presenta dos o más funcionalidades. Con cada funcionalidad es capaz de formar enlaces en dos o más segmentos de la misma cadena o de diferentes cadenas poliméricas. Es decir, un agente entrecruzante es capaz de formar redes poliméricas a partir de prepolímeros o polímeros. Las redes poliméricas también se obtienen a partir de la reacción de polimerización de monómeros con tres o más funcionalidades y estos monómeros también pueden ser capaces de comportarse como agentes entrecruzantes de polímeros. Los agentes entrecruzantes pueden presentar enlaces covalentes, cargas complejas, enlaces puentes de hidrógeno, interacciones de van der Waals o interacciones hidrofóbicas (16).

En general, un agente entrecruzante une covalentemente las cadenas del polímero de tal manera que se formen redes tridimensionales fuertemente unidas entre sí, confiriéndole insolubilidad, mayor resistencia térmica y también incrementa la resistencia mecánica, (2; 3; 4).

#### **1.3.1 Aplicaciones de agentes entrecruzantes**

Los hidrogeles son materiales poliméricos capaces de absorber grandes cantidades de agua pero son insolubles en ella, lo cual es originado por el grado de entrecruzamiento de su red tridimensional. El grado de entrecruzamiento de un

hidrogel determina sus propiedades de hinchamiento y por tanto su aplicación. Se han sintetizado nuevos copolímeros de ácido itacónico (AI) con el ácido metacrílico (AM), utilizando como agente entrecruzante la N,N'-metilenbisacrilamida (NMBA) y como iniciador el persulfato de potasio ( $K_2S_2O_8$ ). El copolímero ácido poli(itacónico-co-ácido metacrílico) muestra que el grado de hinchamiento disminuye con el contenido de ácido itacónico y con el aumento del porcentaje del agente entrecruzante (2).

También existen esponjas de poli(2-hidroxietilmetacrilato) (PHEMA) que se han utilizado ampliamente como biomateriales. Su aplicación en el ser humano se ha limitado a la reconstrucción de cartílagos nasales. Se han formulado una serie de esponjas, con el objetivo de evaluar las propiedades de tracción y el comportamiento de hinchamiento, usando diferentes agentes entrecruzantes, tres dimetacrilatos vinílicos (1,4-butanodioldimetacrilato (BDMA), 2,3-dihidroxibutanodiol-1,4-dimetacrilato (BHDMA), etilendimetacrilato (EDMA)) y dos compuestos alílicos (1,5-hexadieno (HD) y 1,5-hexadieno-3,4-diol (DVG)). Los resultados mostraron que las esponjas formuladas con agentes entrecruzantes alílicos presentan mayor dureza y más elasticidad que las esponjas formuladas con compuestos vinílicos. Sin embargo, se demostró que el uso de diferentes agentes entrecruzantes no mejora significativamente las propiedades del poli(2-hidroxietilmetacrilato) (17).

Ya-Ni Guo y colaboradores sintetizaron el monómero hexa(4-hidroxibenzoato de alilo)ciclotrifosfazeno, para utilizarlo como agente entrecruzante con el metilmetacrilato (MMA). El polímero obtenido demostró

mayor densidad, mayor estabilidad térmica y tiene utilidad como retardador de flama (18).

Alok Kumar Tyagi y colaboradores sintetizaron un nuevo monómero alílico y lo utilizaron como agente entrecruzante del metilmetacrilato (MMA), demostrando un aumento en la estabilidad térmica de los copolímeros sintetizados (19).

Marta Grochowicz y colaboradores reportaron la síntesis de dos nuevos monómeros el 1,3-di(2-hidroxi-3-metacrililoiloxipropoxi) benceno (1,3 DMH) y el 1,4-di(2-hidroxi-3-metacrililoiloxipropoxi) benceno (1,4 DMH) (20). Posteriormente llevaron a cabo la copolimerización de ambos monómeros con el trimetilolpropano trimetacrilato (TRIM), obteniendo como resultado un copolímero que presenta mayor resistencia térmica con aplicación a la fabricación de micro esferas (21).

#### **1.4 Materiales compuestos**

Un material compuesto se define como un sistema o combinación de materiales constituido a partir de la unión de dos o más componentes (insolubles entre sí), que dan lugar a un nuevo material con propiedades y características específicas (22). Estos materiales compuestos presentan dos elementos principales: material de refuerzo y matriz. La combinación de estos componentes origina materiales con mejores propiedades que las partes que los componen por separado (23).

La matriz es uno de los elementos indispensables del material compuesto y cumple diferentes funciones entre las cuales destacan la transmisión de los esfuerzos al material de refuerzo a través del interfaz (frontera entre el material de refuerzo y la matriz), protegen al material de los esfuerzos de compresión, unen

las diferentes partículas del material de refuerzo por medio de fuerzas adhesivas, resguarda al material de la humedad, ataque químico, etc.

#### 1.4.1 Clasificación

En general, los materiales compuestos se clasifican de acuerdo al tipo de material que esté conformando a la matriz (Figura 11).

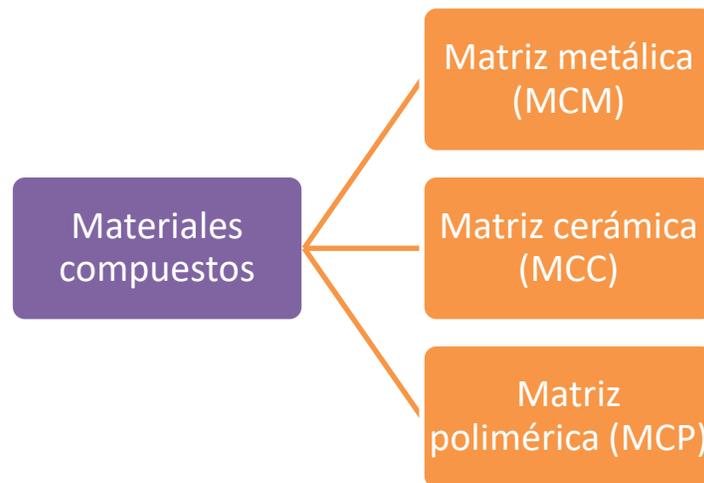


Figura 11. Clasificación de material compuesto

Los materiales compuestos de matriz metálica (MCM), tienen aplicaciones en un amplio rango de temperaturas, poseen los mayores valores de dureza, tienen alta conductividad térmica y eléctrica. Además, comparado con metales puros o aleaciones, tienen mayor resistencia a la fatiga y a la abrasión. Por otro lado, el uso de metales en un material compuesto representa ciertas desventajas como el de ser muy pesados y susceptibles a la corrosión (24).

Los materiales compuestos con matriz cerámica (MCC) son constituidos por elementos metálicos y no metálicos. Los materiales cerámicos, al poseer una

densidad muy baja y un módulo de elasticidad muy alto, son muy útiles para elaborar materiales compuestos. La desventaja principal de este tipo de materiales es su fragilidad, lo que los hace ser muy susceptibles a tener defectos estructurales (25; 10). Los materiales compuestos de matriz polimérica (MCP) se consideran como los más desarrollados, además de que encuentran una gran variedad de aplicaciones. Aunado a ello, los MCP pueden ser fabricados de manera muy sencilla. Los MCP resultan de una combinación entre un relleno de alto desempeño y una matriz orgánica polimérica. En este tipo de sistemas, el refuerzo provee de mejores propiedades mecánicas al material, mientras que la matriz orgánica distribuye las cargas y aumenta la resistencia al desgaste y a la corrosión de tal manera que las propiedades mecánicas son directamente proporcionales a las propiedades del material de refuerzo (24; 25; 26; 27). Un ejemplo de material compuesto de matriz polimérica son las resinas compuestas utilizadas en odontología.

### ***1.5. Resinas compuestas***

Las resinas compuestas son materiales sintéticos y se definen como “combinaciones tridimensionales de por lo menos dos materiales químicamente diferentes con una interfase distinta, obteniéndose propiedades superiores a las que presentan sus constituyentes de manera individual” (28).

### 1.5.1 Composición

Las resinas compuestas están constituidas por tres materiales químicamente diferentes: la matriz orgánica o matriz polimérica, el relleno inorgánico o fase dispersa y un agente de unión entre ellas (28; 29) (Figura 12).

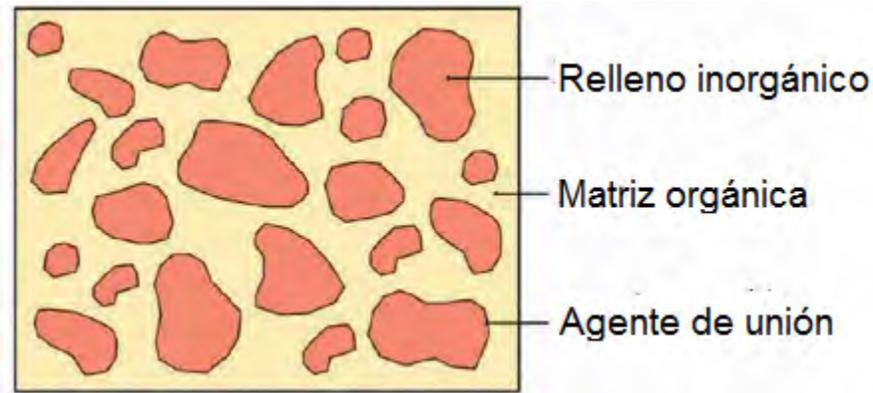


Figura 12. Composición de una resina compuesta

#### 1.5.1.1 Matriz orgánica

La matriz orgánica de las resinas compuestas, está constituida básicamente por un sistema de monómeros mono, di- o tri-funcionales y un sistema iniciador (39). El sistema iniciador en las resinas compuestas fotopolimerizables es una alfa-dicetona (canforquinona) usada en combinación con una agente activador comúnmente una amina alifática terciaria como el 4-*N,N'*-dimetilaminofenil alcohol DMAPE, que actúa sobre el iniciador y permite la polimerización en un intervalo clínicamente aceptable (29). En las resinas termopolimerizables el iniciador es un peróxido, generalmente peróxido de benzoilo (30).

El BisGMA sigue siendo el monómero más utilizado en la fabricación de los resinas compuestas actuales. Este monómero es altamente viscoso, por lo que

para facilitar el proceso de fabricación de la resina y su manipulación clínica se diluye con otros monómeros de baja viscosidad (bajo peso molecular) como el etilenglicol-dimetacrilato (EGDMA), el trietilenglicol-dimetacrilato (TEGDMA) y el dimetacrilato de uretano (UDMA) (28; 29) (Figura 13).

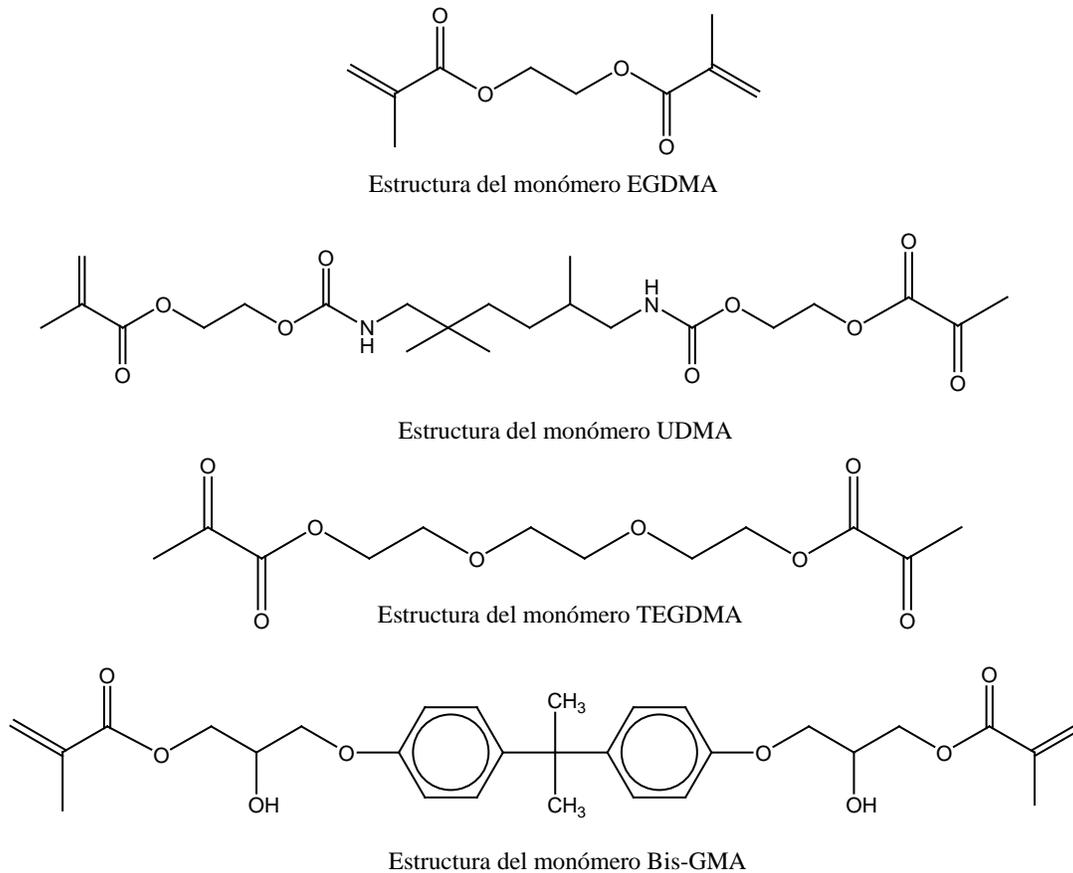


Figura 13. Monómeros que componen la matriz orgánica de resinas compuestas para uso dental

### 1.5.1.2 Relleno inorgánico

Este componente de la resina compuesta lo conforma lo que se denomina partículas de carga que ofrecen estabilidad dimensional a la inestable matriz orgánica con la finalidad de mejorar sus propiedades mecánicas (28).

Las partículas de carga son incorporadas a la fase orgánica para mejorar las propiedades físico-mecánicas de la matriz orgánica, de ahí que la incorporación del mayor porcentaje de relleno posible sea un objetivo fundamental. Gracias al relleno se consigue reducir el coeficiente de expansión térmica, disminuir la contracción final de la polimerización, mejorar la manipulación e incrementar la estética (29). Las partículas de carga utilizadas para el relleno son normalmente partículas de cuarzo o vidrio de diversos tamaños. Este tipo de partículas pueden ser obtenidas de diferentes maneras. Una de ellas consiste en triturar mecánicamente un bloque cerámico natural o sintético, otra es a través de tratamientos químicos diversos como el procesado de compuestos de silicio (28).

Con frecuencia se clasifica a las resinas compuestas en función del tamaño de las partículas de relleno en resinas de macropartículas (partículas grandes de 10  $\mu\text{m}$ ), micropartículas (partículas de 1 a 5  $\mu\text{m}$ ) y nanopartículas (partículas menores al 0.1  $\mu\text{m}$ ) (29; 31).

#### **1.5.1.3 Agente de acoplamiento**

Durante el desarrollo inicial de las resinas compuestas, Bowen demostró que las propiedades óptimas del material dependían de la formación de una unión fuerte entre el relleno inorgánico y la matriz orgánica (28; 31; 32). La unión de estas dos fases se logra recubriendo las partículas de relleno con un agente de acoplamiento que tiene características del relleno así como de la matriz polimérica. El agente responsable de esta unión es una molécula bifuncional denominado silano (28; 32).

Los silanos son un grupo de compuestos orgánicos que tienen la particularidad de reaccionar con sustratos orgánicos e inorgánicos, así como consigo mismos y con otros silanos. Esto lo logran a través de complejas reacciones de hidrólisis y condensación para formar una gran variedad de estructuras híbridas orgánicas e inorgánicas (32).

En las resinas a base de metacrilatos, el agente de unión entre la matriz orgánica y las partículas de relleno es el 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato (MPTMS) (Figura 14), el cual es una molécula bifuncional capaz de reaccionar consigo misma, con el agente de relleno y con los grupos metacrilato de la matriz polimérica (28). La cantidad de reacciones que se producen entre éstos grupos determinará la eficacia del agente de acoplamiento (32).

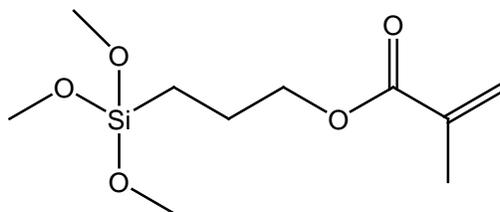


Figura 14. Molécula de 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato

Los grupos metoxi- ( $-\text{OCH}_3$ ) del silano, son hidrolizados y convertidos a grupos silanol ( $-\text{SiOH}$ ), los cuales pueden unirse a otros grupos silanol localizados en la superficie de las partículas de relleno y formar enlaces covalentes denominados siloxanos ( $-\text{Si-O-Si-}$ ) (Figura 15).

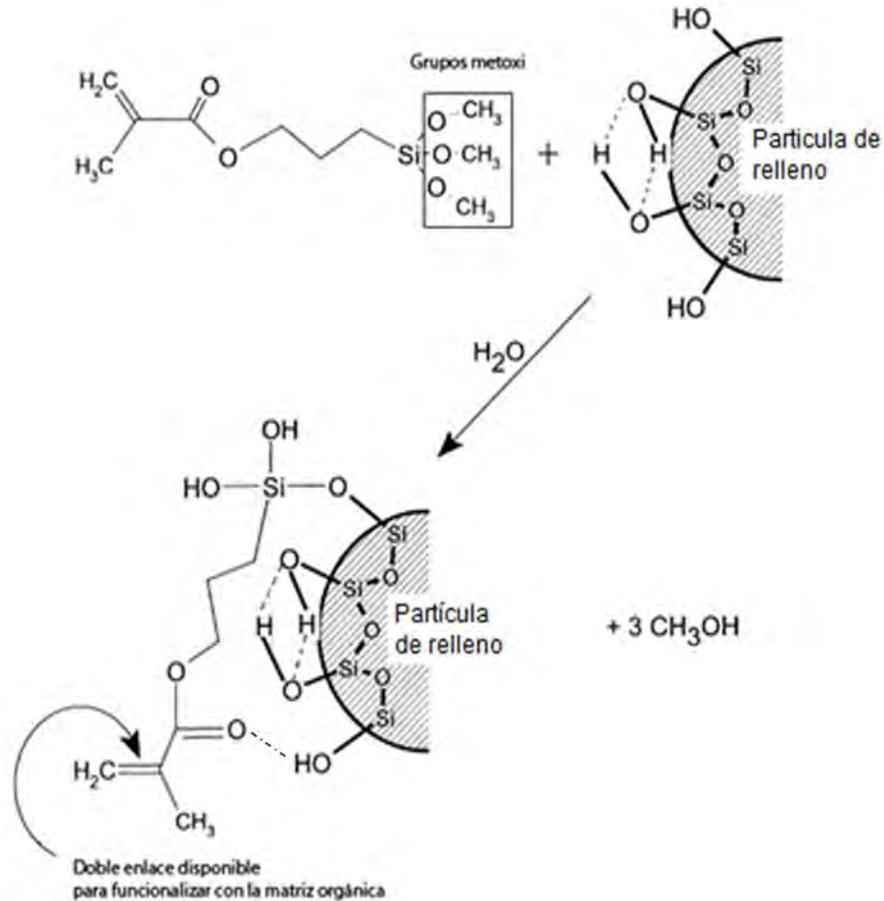


Figura 15. Silanización del material de relleno

El grupo metacrilato de la molécula del agente de acoplamiento 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato o silano, queda libre para formar enlaces covalentes una vez que polimeriza con otros metacrilatos provenientes de la matriz orgánica, completando así el proceso de acoplamiento (28; 31; 32; 29).

El 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato mejora las propiedades físicas y mecánicas de la resina compuesta, pues establece una transferencia de tensiones de la fase que se deforma fácilmente (matriz orgánica) para la fase más rígida (partículas de relleno). Además, estos agentes de acoplamiento previenen la

penetración de agua en la interfase BisGMA/partículas de relleno, promoviendo una estabilidad hidrolítica en el interior de la resina (28; 32).

## Capítulo II. Antecedentes

La odontología tuvo su origen aproximadamente en el año 3000 a. C. Después del 2500 a. C. los fenicios utilizaban bandas y alambres de oro. Alrededor del año 700 a.C. los etruscos tallaban marfil o hueso para construir prótesis parciales de dientes que se ajustaban a los dientes naturales por medio de bandas o alambres de oro.

Desde la antigüedad hasta el siglo XVIII las cavidades dentales han sido restauradas o reemplazadas por diversos materiales, entre ellos trozos de piedra, marfil, dientes humanos, corchos, goma y láminas de metal.

La odontología moderna comenzó en 1728 cuando Fauchard publicó un tratado donde incluía un método para la construcción de prótesis artificiales hechas de marfil. Posteriormente en 1816, Taveau desarrolló en Francia lo que probablemente sea la primera amalgama dental, utilizando monedas de plata mezcladas con mercurio. En 1833, los hermanos Crawcour introdujeron las obturaciones de amalgama de Taveau. Sin embargo, los alumnos de la universidad de Odontología de Baltimore optaron por no utilizar amalgamas en las prácticas. Muchos dentistas criticaron la baja calidad de las primeras restauraciones de amalgama, lo cual dio lugar a la “guerra de la amalgama”, entre 1840 y 1850. Las investigaciones llevadas a cabo entre 1860 y 1890 sobre la

fabricación de las amalgamas mejoraron notablemente sus propiedades de manipulación y de aplicación clínica.

En 1839, Charles Goodyear inventó la goma vulcanizada de bajo costo que permitía moldear las prótesis de manera precisa y ajustarlas a la boca. Desde 1839 la calidad de las bases de las prótesis ha mejorado gracias al uso de resinas acrílicas y de metales (33).

En la década de los 40 y 50's se comenzaron a utilizar resinas acrílicas que son polímeros a base de poli(metilmetacrilato) (PMMA) (Figura 16). Sin embargo, tenían baja resistencia al desgaste, alta contracción de polimerización y se expandían a altas temperaturas.

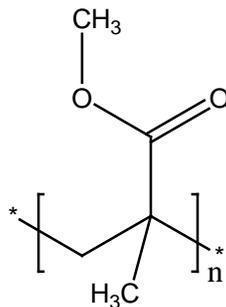
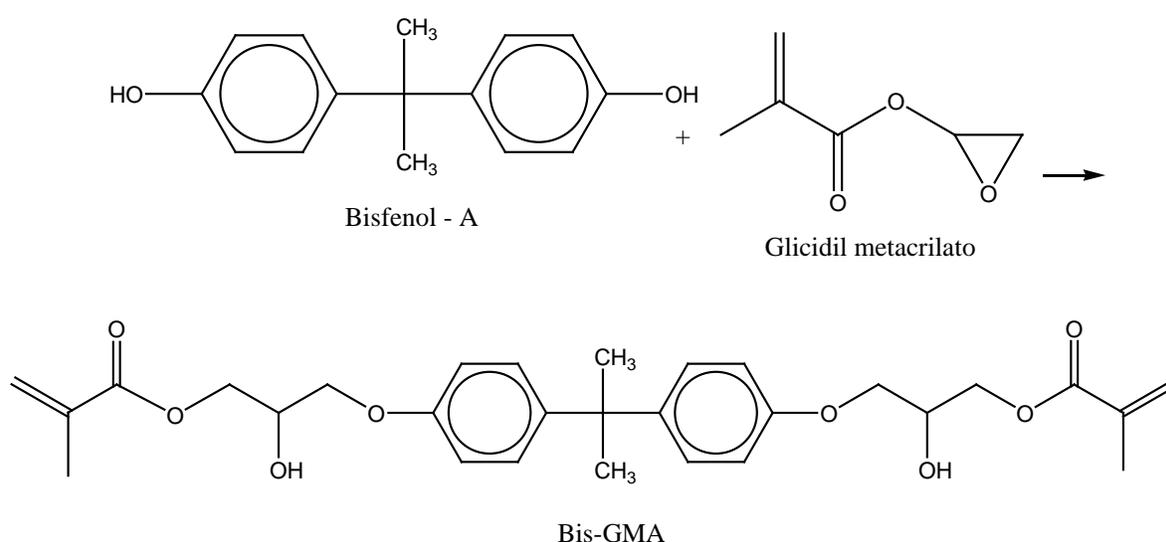


Figura 16. Estructura química del poli(metilmetacrilato)

Posteriormente, los fabricantes incorporaron partículas inorgánicas en el material para superar esas deficiencias, pero la falta de unión entre la matriz polimérica y las partículas de carga causó fallas como cambios de color (manchas), producidas por los fluidos orales y la disminución de la resistencia al desgaste.

A mediados de la década de 1960 R. L. Bowen presentó un nuevo tipo de resina formado por el bisfenol-A-glicidil metacrilato (BisGMA), una molécula derivada de la reacción entre el bisfenol-A y el glicidilmetacrilato y por partículas de carga silanizadas capaces de unirse químicamente a la matriz orgánica (Esquema 1).



Esquema 1. Ruta de síntesis del BisGMA

El BisGMA presenta como ventajas un alto peso molecular y una contracción de polimerización menor al del metilmetacrilato (31).

Las resinas compuestas han tenido numerosos avances y su futuro es aún más prometedor ya que se están investigando prototipos que superen las propiedades que tienen las resinas actuales y por lo tanto mejore las deficiencias como el grado de conversión de los dobles enlaces, las propiedades mecánicas, la contracción de polimerización y el estrés asociado a ésta (28).

En trabajos previos realizados por Carlos Enrique Cuevas Suárez (32; 34), Antonio Armando Cruz Aguilar (35; 36) y Nubia Morgado Durán (37) se han reportado la síntesis de nuevos, monómeros bis-acrilicos y bis-alilcarbonatos con aplicaciones como agentes entrecruzantes y en la formulación de resinas dentales con propiedades mecánicas optimas y con altos grados de conversión de dobles enlaces (38; 36).

## Capítulo III. Desarrollo experimental

### **3.1 Equipo**

- Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) se adquirieron en un espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear Varian 400 (400MHz/100MHz), utilizando como disolvente cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) y tetrametilsilano (TMS) como referencia interna. Los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) se dan en ppm. Las constantes de acoplamiento ( $J$ ) están en Hz. La multiplicidad de las señales en los espectros de RMN  $^1\text{H}$ , se abrevia como s: señal simple, d: señal doble, t: señal triple y m: señal múltiple.
- Los espectros de IR fueron obtenidos en un espectrómetro Infrarrojo Perkin-Elmer modelo Frontier. Las muestras fueron analizadas con un accesorio de reflectancia totalmente atenuada (ATR) con una resolución espectral de  $4\text{ cm}^{-1}$ .
- Todas las reacciones fueron monitoreadas por cromatografía en capa fina. Se emplearon cromatoplasmas de sílica gel con espesor de capa de  $0.22\text{ mm}$

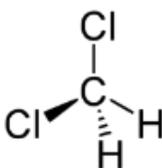
MERCK y diversas mezclas de disolventes como fase móvil. Como agente revelador se empleó la lámpara de luz UV SPECTROLINE, MODEL ENF-240C.

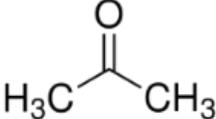
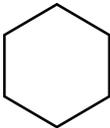
- Las dimensiones de las probetas fueron medidas utilizando un calibrador digital Mitutoyo (Mod. CD-6C Mitutoyo corp. Japan).
- El ensayo de flexión de 3 puntos fue realizado en una máquina de pruebas universales Instron modelo 1100 Mas USA.

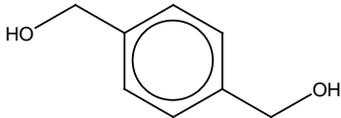
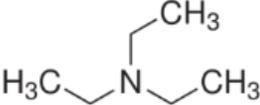
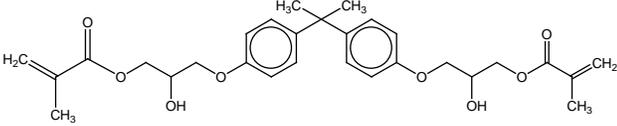
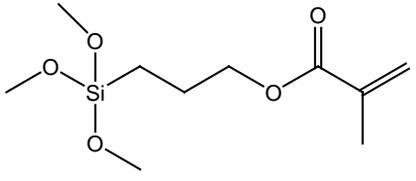
### 3.2 Reactivos y disolventes

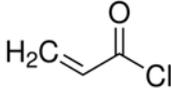
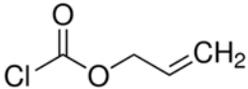
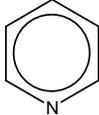
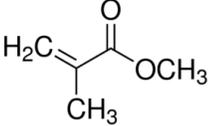
Los reactivos utilizados para las reacciones descritas en el presente trabajo se muestran en la Tabla 1. Los disolventes se purificaron y secaron de acuerdo a las técnicas descritas en la literatura (40; 41). La piridina y trietilamina fueron destiladas y secadas sobre KOH bajo atmósfera inerte, antes de su uso. El cloruro de acrililo fue purificado por destilación en presencia de hidroquinona antes de su uso. Por último el alilcloroformiato fue purificado por destilación antes de su uso.

Tabla 1. Disolventes y reactivos

Características	Estructura
<p>Diclorometano  <math>\text{CH}_2\text{Cl}_2</math>                      Marca: Distribuidora química ALVI                      Peso Molecular: 84.93 g/mol                      Densidad: 1.33 g/cm<sup>3</sup>                      Punto de ebullición: 39 °C</p>	

<p>Tetrahidrofurano  <math>C_4H_8O</math>  Marca: MEYER  Peso molecular: 72.11 g/mol  Densidad: 0.889 g/cm<sup>3</sup>  Punto de ebullición: 65-67 °C</p>	
<p>Acetona  <math>C_3H_6O</math>  Marca: Distribuidora química ALVI  Peso molecular: 58.08 g/mol  Densidad: 0.791 g/cm<sup>3</sup>  Punto de ebullición: 56 °C</p>	
<p>Ciclohexano  <math>C_6H_{12}</math>  Marca: Distribuidora química ALVI  Peso molecular: 84.16 g/mol  Densidad: 0.779 g/cm<sup>3</sup>  Punto de ebullición: 80.74 °C</p>	
<p>Etanol  <math>C_2H_6O</math>  Marca: Distribuidora química ALVI  Peso molecular: 46.06 g/mol  Densidad: 0.789 g/cm<sup>3</sup>  Punto de ebullición: 78.37</p>	
<p>1,4-Bencenodimetanol  <math>C_8H_{10}O_2</math></p>	

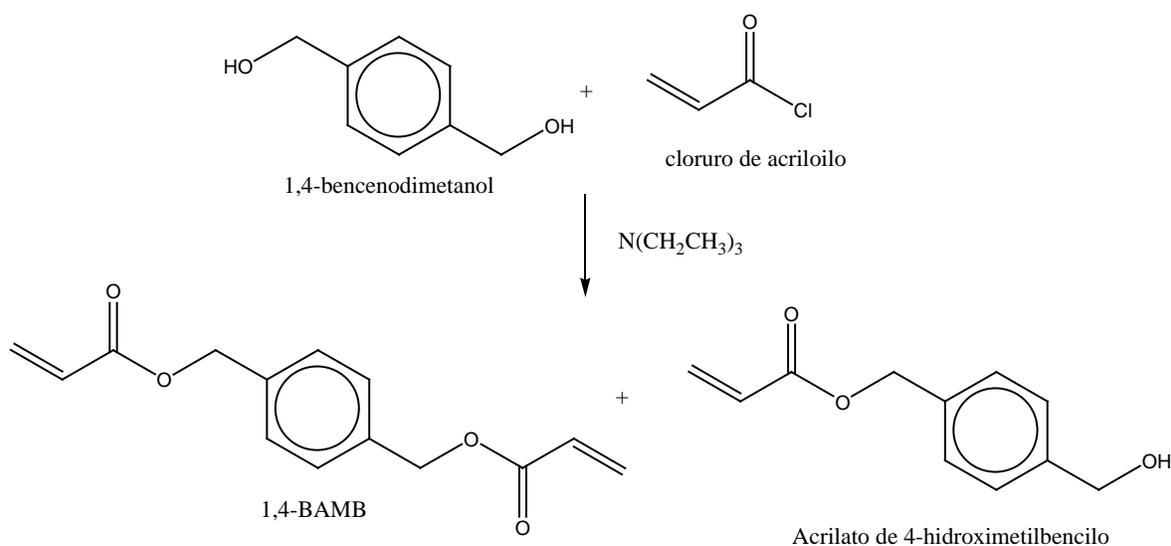
<p>Marca: Sigma Aldrich  Peso molecular: 138.16 g/mol  Punto de fusión: 114 °C</p>	
<p>Trietilamina  <math>C_6H_{15}N</math>  Marca: Sigma Aldrich  Peso molecular: 101.19 g/mol  Densidad: 0.7255 g/cm<sup>3</sup>  Punto de ebullición: 90 °C</p>	
<p>Bisfenol A Glicerol Dimetacrilato  <math>C_{29}H_{36}O_8</math>  Marca: Sigma Aldrich  Peso molecular: 512.59 g/mol  Densidad: 1.161 g/mL</p>	
<p>n-Propilamina  <math>C_3H_9N</math>  Marca: Sigma Aldrich  Peso molecular: 59.11 g/mol  Densidad: 0.719 g/cm<sup>3</sup>  Punto de ebullición: 48°C</p>	
<p>3-Trimetoxi sililpropilmetacrilato  <math>C_{10}H_{20}O_5Si</math>  Marca: Sigma Aldrich  Peso molecular: 248.35 g/mol  Densidad: 1.055 g/cm<sup>3</sup>  Punto de ebullición: 255°C</p>	

<p>Cloruro de acrililo  <math>C_3H_3OCl</math>            Marca: Sigma Aldrich            Peso molecular: 90 g/mol            Densidad: 1.114 g/cm<sup>3</sup>            Punto de ebullición: 72 – 76°C</p>	
<p>Cloroformiato de alilo  <math>C_4H_5O_2Cl</math>            Peso molecular: 120.53 g/mol            Densidad: 1.134 g/cm<sup>3</sup></p>	
<p>Piridina  <math>C_5H_5N</math>            Peso molecular: 79.10 g/mol            Densidad: 0.978 g/cm<sup>3</sup>            Punto de ebullición: 115 °C</p>	
<p>Metilmetacrilato  <math>C_5H_8O_2</math>            Peso molecular: 100.12 g/mol            Densidad: 0.943 g/cm<sup>3</sup>            Punto de ebullición: 100 °C</p>	

### 3.3 Síntesis del 1,4-bis(acrililoximetil) benceno (1,4-BAMB)

En un matraz balón de una boca de 100 mL con un agitador magnético se colocó 1 g (7.68 mmol) de 1,4-bencenodimetanol y se disolvió con 50 mL de THF. El sistema se colocó en un baño de hielo bajo atmósfera de argón. Se adicionaron

lentamente 1.8 mL (14.68 mmol) de cloruro de acrililo y 2 mL (14.68 mmol) de trietilamina (Esquema 2). El sistema se protegió de la luz y se mantuvo en agitación durante 24 h. Al término de la reacción se obtuvo una mezcla heterogénea de color amarillo con un sólido blanco que fue separado por filtración a vacío. El líquido obtenido se diluyó con 25 mL de diclorometano, posteriormente se colocó en un embudo de separación y se realizaron 3 lavados con 25 mL de agua destilada. La fase orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro, se decantó en un matraz balón y se evaporó el exceso de disolvente. La mezcla de reacción se purificó mediante cromatografía en columna empleando sílica como fase estacionaria y diclorometano como fase móvil. El compuesto bifuncional se obtuvo en la primera fracción como un sólido blanco cristalino después de evaporar el disolvente. Por último se realizaron pruebas de solubilidad, solubilizando 10 mg del monómero 1,4-BAMB en 1 mL de cada disolvente (Tabla 2).



Esquema 2. Síntesis del 1,4-BAMB

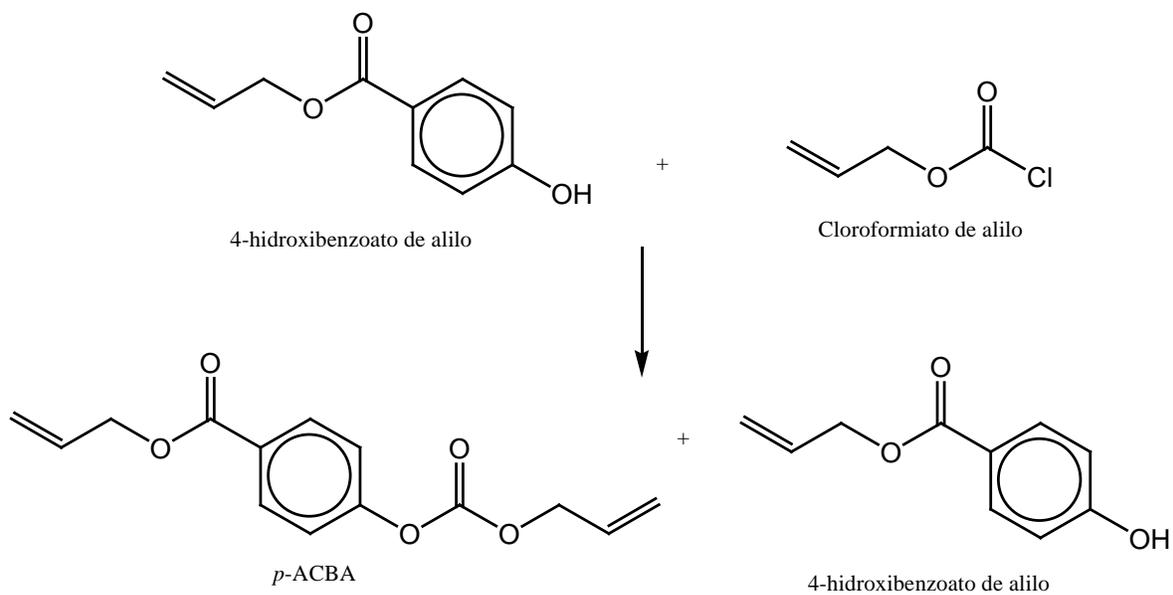
Tabla 2. Solubilidad de 1,4-BAMB

Disolvente	Soluble
Acetona	Si
Diclorometano	Si
Etanol	Si
Hexano	Si
Acetato de etilo	Si
Tolueno	Si
Metanol	Si
TEGMA frío	No
TEGMA caliente	Si
BisGMA	Parcialmente

Rendimiento: 0.6279 g (79%). Punto de fusión: 76 °C. **RMN <sup>1</sup>H** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm); 7.42 (s, 4H, aromático), 6.49 (dd,  $J_{trans} = 17.6$  y 2 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>=), 6.15 (dd,  $J = 17.2$  y 10.4 Hz, 2H, =CH-), 5.89 (dd,  $J_{cis} = 10.6$  y 1.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 5.20 (s, 4H, -CH<sub>2</sub>-). **RMN <sup>13</sup>C** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm); 165.8 (C=O), 135.8 (aromático), 131.0 (-OCO-CH=), 128.3 (Aromático), 128.0 (=CH<sub>2</sub>), 65.7 (-CH<sub>2</sub>-). **IR/ATR** (cm<sup>-1</sup>): 2922 (νC-H), 1712 (νC=O), 1630 (νC=C), 1600 (νC=C<sub>aromático</sub>), 1177 (νC-O), 818 (δC-H del anillo aromático).

### **3.4 Síntesis del *p*-alilcarbonatobenzoato de alilo (*p*-ACBA)**

En un matraz balón de una boca de 100 mL con un agitador magnético se disolvieron 0.5 g (2.80 mmol) de 4-hidroxibenzoato de alilo en 25 mL de diclorometano. La mezcla se colocó en un baño de hielo bajo atmósfera de argón. Se adicionaron lentamente 0.3 mL (3.37 mmol) de alilcloroformiato y 0.2 mL (2.97 mmol) de piridina (relación estequiométrica 1:1.2). La mezcla se mantuvo con agitación durante 24 h. Al término de la reacción se obtuvo una mezcla heterogénea con un sólido blanco que se separó por filtración a vacío. El líquido obtenido se diluyó en 25 mL de diclorometano, se colocó en un embudo de separación y se realizaron 3 lavados con 40 mL de agua destilada. La fase orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro, se decantó sobre un matraz balón y se evaporó el exceso de disolvente. La mezcla de reacción se purificó mediante cromatografía en columna usando sílica como fase estacionaria y diclorometano como fase móvil. El compuesto bifuncional se obtuvo en la primera fracción como líquido amarillo al cual se le eliminó el agua a alto vacío. Posteriormente se realizaron pruebas de miscibilidad con 30 mg del monómero *p*-ACBA en 1 mL de disolvente (Tabla 3).



Esquema 3. Síntesis del *p*-ACBA

Tabla 3. Miscibilidad del *p*-ACBA

Disolvente	Miscible
Acetona	Si
Diclorometano	Si
Etanol	Si
Hexano	Si
Acetato de etilo	Si
Tolueno	Si
Metanol	Si
BisGMA	Si
MMA	Si

Rendimiento: 0.6313 g (90%). **RMN <sup>1</sup>H** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm); 8.10 (d, *J* = 8.09 Hz, 2H, aromático), 7.27 (d, *J* = 7.3 Hz, 2H, aromático), 6.0 (m, 2H, CH=), 5.35 (m, 4H, =CH<sub>2</sub>), 4.81 y 4.78 (dd, *J* = 6 y 3.2 Hz, 4H, CH<sub>2</sub> – CH). **RMN <sup>13</sup>C** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm); 165.5 (-C=O), 154.7 (aromático), 152.9 (-O-C=O), 132.2 (CH=), 131.4 (aromático), 131.0 (CH<sub>2</sub>=), 128.0 (aromático), 127.7 (aromático), 119.8 (=CH<sub>2</sub>), 118.8 (=CH<sub>2</sub>), 69.5 (CH<sub>2</sub> OCO), 65.6 (CH<sub>2</sub>-OCOO). **IR/ATR** (cm<sup>-1</sup>): 2951 (νC-H), 1762 (νC=O), 1717 (νC=O), 1608 (νC=C), 1207 (νC-O).

### **3.5 Síntesis de polímeros**

Una vez purificados y caracterizados los monómeros sintetizados se llevaron a cabo sus homopolimerizaciones mediante la técnica de polimerización en masa. Posteriormente se llevó a cabo la copolimerización de los monómeros 1,4-BAMB y *p*-ACBA con el metilmetacrilato (MMA). Las polimerizaciones se llevaron a cabo utilizando peróxido de benzoilo (BPO) como iniciador al 3% en peso.

#### **3.5.1 Homopolimerización de los monómeros 1,4-BAMB, *p*-ACBA, BisGMA y el MMA**

Se agregaron 2.04 mmol de los monómeros puros 1,4-BAMB, *p*-ACBA, BisGMA y 4.99 mmol de MMA en tubos de ensayo. A cada tubo se le adicionó 3% en peso de BPO como iniciador térmico. Los tubos se colocaron en un baño con agua a 90 °C durante 1 h para llevar a cabo la reacción de polimerización. Posteriormente los tubos se retiraron del baño y se procedió a realizar la extracción sol-gel.

### **3.5.2 Evaluación del monómero 1,4-BAMB como agente entrecruzante del MMA**

En cuatro tubos de ensayo con tapa se prepararon mezclas a diferentes porcentajes en peso de los monómeros 1,4-BAMB y MMA. A cada mezcla se agregó 3% en peso de BPO como iniciador térmico. Las proporciones de las mezclas para las reacciones de homopolimerización o copolimerización se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Porcentaje en peso de los monómeros 1,4-BAMB/MMA utilizados en la reacciones de polimerización

% en peso	MMA (g)	1,4-BAMB (g)
100/0	0.5	0
90/10	0.45	0.05
80/20	0.40	0.10
70/30	0.35	0.15
50/50	0.25	0.25
0/100	0	0.5

Cada mezcla se burbujeó con argón durante 5 minutos. Posteriormente los tubos se sellaron y se colocaron en un baño de agua a 90 °C durante 30 min.

### **3.5.3 Evaluación del monómero *p*-ACBA como agente entrecruzante del MMA**

En tres tubos de ensayo se prepararon mezclas a diferentes proporciones de los monómeros *p*-ACBA/MMA. En dos tubos de ensayo se colocaron los monómeros puros *p*-ACBA y MMA. A cada monómero y mezcla se adicionó 3% en peso de

BPO como iniciador térmico. Las proporciones de las mezclas se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Porcentaje en peso de los monómeros *p*-ACBA/MMA utilizados en las reacciones de polimerización

%	MMA (mL)	<i>p</i> -ACBA (mL)
100/0	0.5	0
90/10	0.45	0.05
80/20	0.40	0.10
70/30	0.35	0.15
50/50	0.25	0.25
0/100	0	0.5

Las mezclas preparadas se burbujearon con argón durante 5 minutos. Los tubos se taparon y se colocaron en un baño de agua a 90 °C durante 30 min para llevar a cabo la reacción de copolimerización.

### **3.6 Extracción sol-gel de los homopolímeros y copolímeros**

Los polímeros obtenidos en las secciones 3.4 y 3.5 se trituraron en un mortero de ágata, se pesaron y se colocaron en 5 mL de etanol con agitación constante por 24 h. Posteriormente, la parte sólida denominada gel se separó de la parte soluble denominada sol por decantación. El gel fue secado en una estufa de vacío por 24 h a presión reducida. Por último el gel seco se pesó.

Para calcular el porcentaje de gel obtenido de cada polimerización se utilizó la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Gel} = \left( \frac{\text{mg}_{\text{antes de la extracción}}}{\text{mg}_{\text{después de la extracción}}} \right) \times 100$$

Por último el porcentaje que no reaccionó (parte soluble en el disolvente) se calcula restando al cien por ciento el peso %gel obtenido. El material soluble generalmente corresponde al monómero sin reaccionar u a oligómeros de bajo peso molecular.

### **3.7 Formulación del material compuesto**

#### **3.7.1 Silanización del material de relleno**

La silanización del material de relleno se realizó de acuerdo al procedimiento reportado por Chen TM, Brauer GM (42). En un matraz balón de una boca se coloraron 5 g de sílica de tamaño micrométrico (0.2-0.3  $\mu\text{m}$ ). Posteriormente se agregaron 100 mL de ciclohexano, 0.1 g de n-propilamina y 0.44 g de 3-(trimetoxisililpropilmetacrilato). La mezcla de reacción se agito a temperatura ambiente durante 30 min y posteriormente se calentó a 60 °C por 30 min más. Después, la mezcla de reacción se colocó en un rotovapor a vacío a una temperatura de 65 °C durante 15 min, posteriormente a una temperatura de 95 °C durante 1 h. El sólido obtenido se secó en una estufa de vacío por 18 h a una temperatura de 80 °C.

#### **3.7.2 Formulación de material compuesto y obtención de probetas**

Antes de llevar a cabo la formulación del material compuesto, se realizaron varias pruebas de copolimerización del BisGMA con el *p*-ACBA a diferentes proporciones y se seleccionó la proporción 80/20 de BisGMA/*p*-ACBA porque dicha formulación

presentó los mejores resultados en las propiedades mecánicas. Así la mezcla 80/20 se adicionó 3% en peso de BPO como iniciador y se colocó en 4 tubos de ensayo. Cada tubo se burbujeó con argón durante 5 minutos para desplazar el oxígeno. Posteriormente los tubos se colocaron los tubos de ensayo en un baño termostático a 90°C. Los tubos se mantuvieron en calentamiento durante diferentes tiempos de reacción; 10, 20, 40 y 60 minutos. Obteniendo los polímeros como sólidos incoloros. Por último los polímeros se trituraron y se les realizó la extracción sol-gel.

Después de verificar que los monómeros copolimerizan, se formuló el material compuesto. En un vidrio de reloj se colocaron 700 mg de material de relleno silanizado, 300 mg de BisGMA, 75 mg del monómero *p*-ACBA y 3% de iniciador BPO (11.25 mg). Posteriormente, todos los componentes se mezclaron hasta tener una mezcla homogénea de consistencia pastosa de fácil manipulación para la fabricación de probetas.

Las probetas fueron preparadas con el material compuesto previamente estudiado. En un conformador de acero inoxidable con medidas 2 x 2 x 25 mm, se colocó un portaobjetos de 1 mm de espesor recubierto con grasa de silicona. El material compuesto se polimerizó a 100 °C durante una hora. Posteriormente las probetas se mantuvieron en agua destilada a 37 °C hasta el momento de realizar el ensayo de flexión a tres puntos en la máquina de ensayos mecánicos Instron.

Las probetas fueron colocadas sobre dos soportes cilíndricos de 2 mm de diámetro, paralelos entre sí y a una distancia entre sus centros de 20 mm para el

ensayo de flexión de tres puntos en una máquina de pruebas universales, utilizando una celda de carga de 1 kN, con una velocidad del cabezal de 1 mm por minuto, utilizando para la captura de datos el programa Series IX (Figura 17).

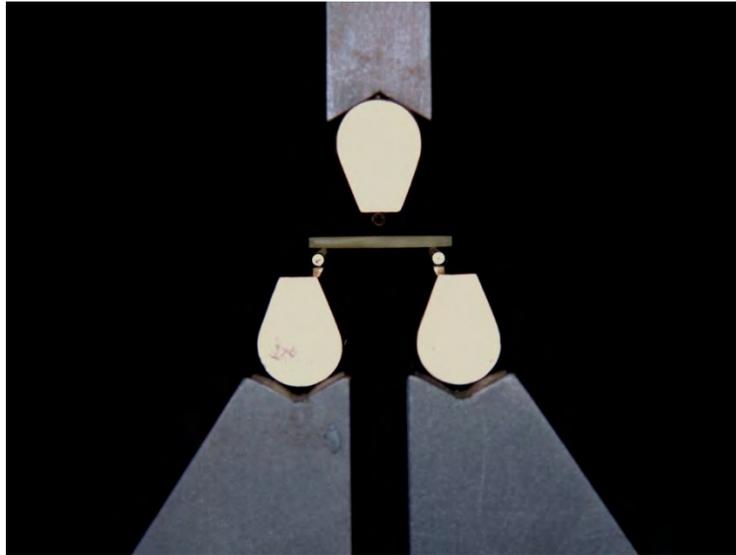


Figura 17. Ensayo de Flexión de tres puntos

La resistencia flexural fue calculada mediante la siguiente fórmula:

$$\sigma = \frac{3Fl}{2bh^2}$$

Donde:

$\sigma$  = resistencia flexural (MPa),

F = fuerza al momento de la fractura (N),

l = distancia entre los soportes (mm),

b = ancho de las probetas (mm),

h = altura de las probetas (mm).

El módulo de flexión fue calculado con la siguiente fórmula:

$$E = \frac{F_1 l^3}{4bh^3 d}$$

Donde:

$E$ = módulo de flexión (MPa).

$F_1$ = fuerza registrada donde la deformación deja de ser directamente proporcional a la fuerza registrada en el gráfico (N),

$l$ = distancia entre los dos soportes,

$b$ = ancho de la probeta (mm),

$h$ = altura de la probeta (mm),

$d$ = deflexión del a probeta (mm).

Fueron obtenidos un total de 3 valores de resistencia flexural y módulo de flexión para cada grupo evaluado. Dichos valores fueron evaluados con mediante la prueba estadística ANOVA para observar diferencias entre los grupos.

## Capítulo IV. Resultados y discusión

En este trabajo los resultados serán abordados de acuerdo al orden establecido en el desarrollo experimental. Primero, las estructuras de los monómeros sintetizados (Figura 18), fueron confirmadas mediante las técnicas de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  y espectroscopía de absorción IR con transformada de Fourier (FTIR).

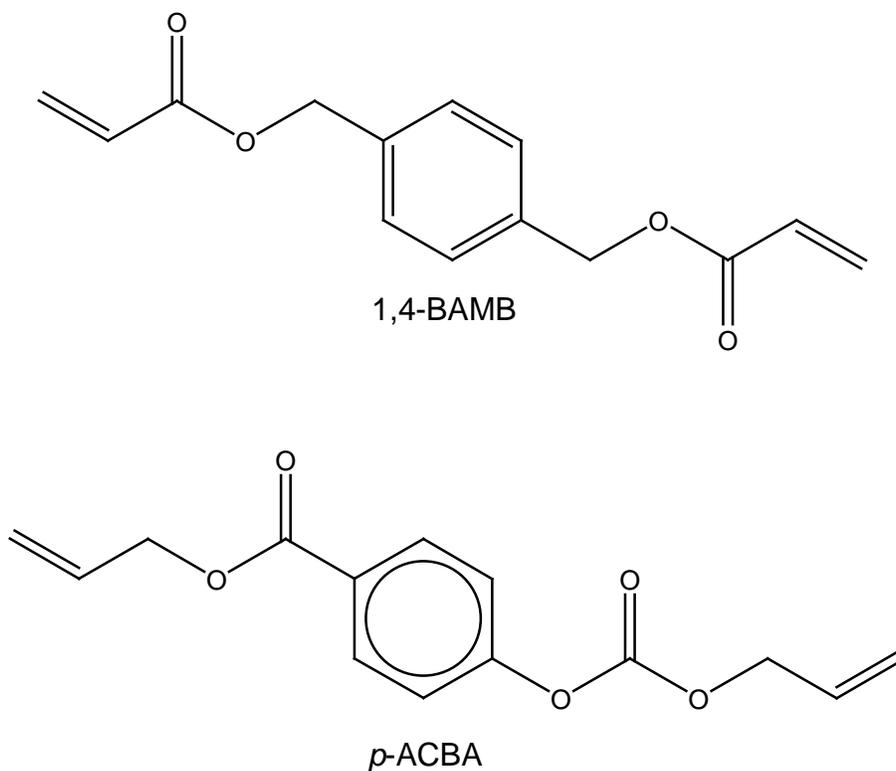


Figura 18. Estructura de los monómeros bifuncionales sintetizados

#### **4.1 Caracterización del 1,4-BAMB**

##### **4.1.1 Propiedades físicas**

Debido a que el monómero 1,4-BAMB es un sólido (figura 19) soluble en MMA, lo hace potencialmente útil como agente entrecruzante del MMA y por lo tanto con potenciales aplicaciones en resinas dentales.



Figura 19. Sólido cristalino 1,4-BAMB

#### **4.1.2 Espectro de IR del compuesto 1,4-BAMB**

En la Figura 20 se muestra el espectro FTIR del compuesto 1,4-BAMB donde se señalan las principales bandas de absorción que dan evidencia de la formación del monómero 1,4-BAMB. La primera evidencia de la formación del compuesto 1,4-BAMB está dada por la banda de absorción localizada en el número de onda de  $2922\text{ cm}^{-1}$  asignada a la elongación del enlace  $\nu\text{C-H}$  de los grupos  $-\text{CH}_2$  de la cadena hidrocarbonada. La banda de absorción que se encuentra en el número de onda de  $1712\text{ cm}^{-1}$  corresponde al modo de vibración de elongación del carbonilo  $\nu\text{C=O}$  y en  $1177\text{ cm}^{-1}$  se localiza la banda de absorción debida al elongación del enlace  $\nu\text{C-O}$ , ambas del grupo éster. Estas dos bandas son las principales evidencias de la formación del monómero 1,4-BAMB. Por otra parte, la banda de absorción que se localiza en  $1630\text{ cm}^{-1}$  corresponde al modo de vibración de elongación del enlace  $\nu\text{C=C}$  del grupo alqueno, la banda de absorción que se observa en el número de onda de  $1600\text{ cm}^{-1}$  se asignó al modo de vibración de

elongación del  $\nu\text{C}=\text{C}_{\text{aromático}}$  y en  $818\text{ cm}^{-1}$  se observa la banda debida a la vibración  $\delta\text{C-H}$  fuera del plano del anillo aromático *p*-disustituido. Otra evidencia de la formación del 1,4-BAMB es la ausencia de la banda de absorción en  $3500\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al modo de vibración del grupo OH, banda que está presente en el espectro de IR de la materia prima (1,4-bencenodimetanol Anexo 1). La ausencia de dicha banda es debido a que la síntesis del monómero se llevó a cabo por una reacción entre el cloruro de acilo y los grupos  $-\text{OH}$  del diol para obtener el diéster 1,4-BAM con grupos terminales acrílicos.

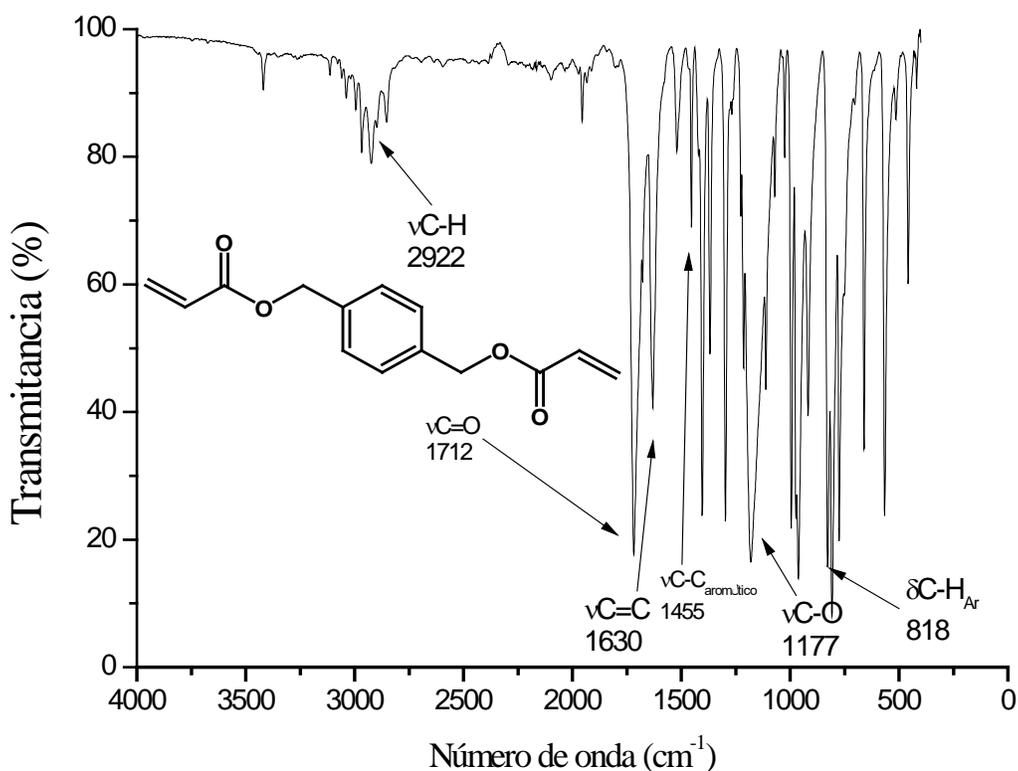


Figura 20. Espectro de IR del compuesto 1,4-BAMB

#### **4.1.3 Espectro de RMN de $^1\text{H}$ del 1,4-BAMB**

En la Figura 21 se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del monómero 1,4-BAMB. En dicho espectro se observan un total de cinco señales que integran para catorce protones, las cuales coinciden con el número de protones de la estructura propuesta. Las señales se encuentran en el intervalo de 7.5 a 5.2 ppm. La señal simple en 7.42 ppm integra para cuatro protones y corresponden a los protones del anillo aromático. La señal doble de dobles que se observa en 6.49 ppm ( $J = 17.6, 2 \text{ Hz}$ ) integra para los dos protones H5 del grupo acrílico en posición *trans* con H3. Por su parte la señal doble de dobles en 6.15 ppm ( $J = 7.2, 10.4 \text{ Hz}$ ) integra para dos protones que corresponden a H3. La señal doble de dobles ubicada en 5.85 ppm ( $J = 10.4, 1.6 \text{ Hz}$ ) integra para los dos protones H4 terminales del alqueno en posición *cis* con H3. Además la señal simple en 5.20 ppm que integra para cuatro protones, corresponde a los grupos metileno presentes entre el anillo aromático y el oxígeno del grupo éster.

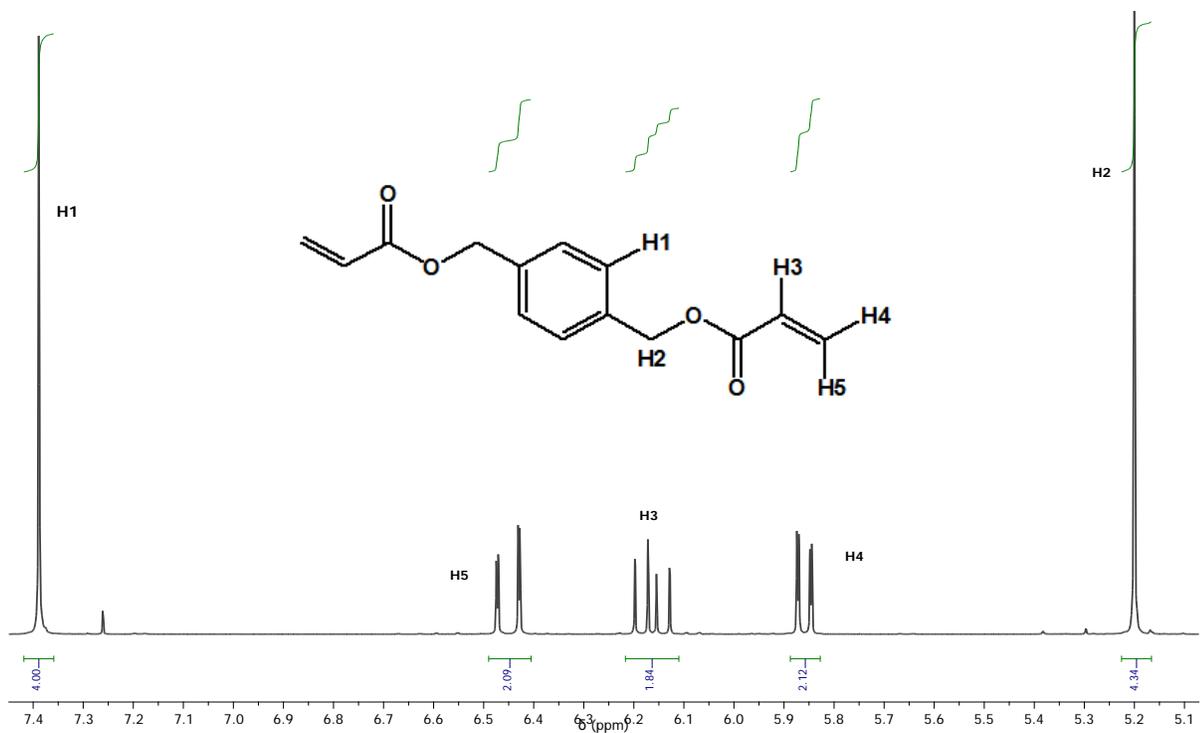


Figura 21. Espectro de RMN <sup>1</sup>H del monómero 1,4-BAMB en el rango de 7.5 a 5.2 ppm en CDCl<sub>3</sub>

#### 4.1.4 Espectro de RMN de <sup>13</sup>C del 1,4-BAMB

En la Figura 22 se muestra el espectro de RMN de <sup>13</sup>C del compuesto 1,4-BAMB. Hay un total de 6 señales que coinciden con los diferentes tipos de carbonos de la estructura propuesta. Las señales se encuentran en el rango de 170 a 60 ppm. La señal observada en 165.8 ppm corresponde al carbono del grupo carbonilo (C=O). Por su parte, las señales observadas en 135.8 y 128.3 ppm se asignaron a los carbonos aromáticos. La señal presente en 131 ppm, fue atribuida al carbono del grupo CH unido al grupo carbonilo del éster (-OCO-CH=). Por otra parte, la señal localizada en 128 ppm corresponde al carbono terminal del grupo alqueno (=CH<sub>2</sub>). Finalmente, la señal observada en 65.7 ppm corresponde al carbono del grupo metileno unido al anillo aromático y al grupo éster (-CH<sub>2</sub>-CO).

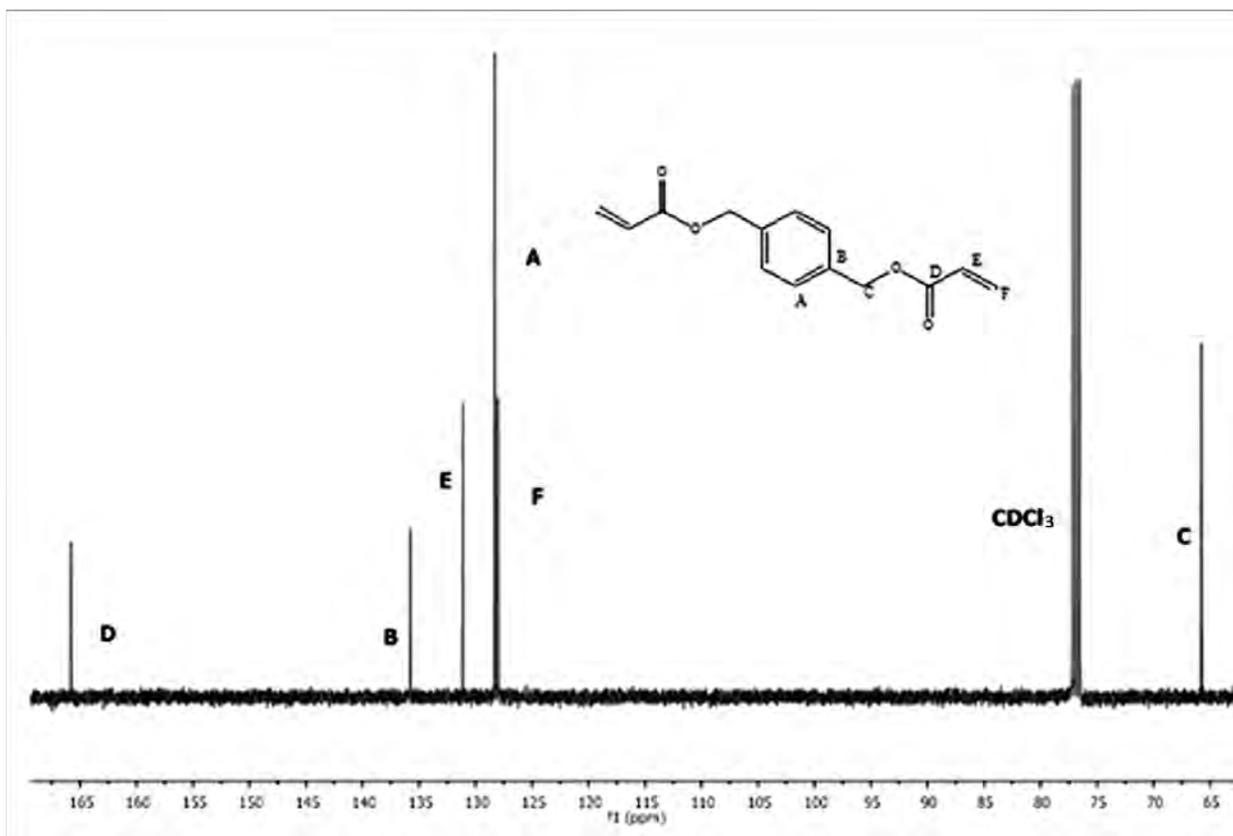


Figura 22. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C del 1,4-BAMB

## 4.2 Caracterización del *p*-ACBA

### 4.2.1 Propiedades físicas

El monómero *p*-ACBA es un líquido incoloro, miscible en disolventes orgánicos comunes como diclorometano, acetona, hexano, etanol, así como con los monómeros BisGMA, MMA y TEGDMA. Debido a su estado físico líquido y a su miscibilidad con el BisGMA puede ser utilizado como diluyente del BisGMA en resinas dentales. Además, por su solubilidad en el MMA también podrá utilizarse como agente entrecruzante del mismo.

#### **4.2.2 Espectro de IR del compuesto *p*-ACBA**

En la Figura 23 se muestra el espectro de FTIR obtenido para el monómero *p*-ACBA. La primera evidencia de la formación del compuesto es la ausencia de la banda de absorción en  $3500\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al modo de vibración de elongación del grupo -OH presente en el espectro de la materia prima (1,4-hidroxibenzoato de alilo, Anexo 1). Además la banda de absorción que se localiza en  $1765\text{ cm}^{-1}$  pertenece a la vibración de elongación del enlace  $\nu\text{C=O}$  del grupo carbonato, que debido a la presencia de los dos átomos de oxígeno unidos al grupo carbonilo tiene un mayor momento dipolar que el que muestra los ésteres comunes, por lo cual la banda de absorción presenta un desplazamiento hacia números de onda mayores con respecto a las bandas observadas en los ésteres comunes. Por su parte, la banda de absorción que se encuentra en  $1717\text{ cm}^{-1}$  fue atribuida al modo de vibración de elongación  $\nu\text{C=O}$  de un grupo éster común. También la banda de absorción en  $1207\text{ cm}^{-1}$  pertenece al estiramiento del enlace  $\nu\text{C-O}$  del grupo éster. Además la banda de absorción observada en el número de onda de  $2951\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de elongación del enlace  $\nu\text{C-H}$  debida a los metilenos del grupo alilo. Por su parte la banda de absorción que se localiza en  $1635\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento del enlace  $\nu\text{C=C}$  del grupo alqueno y la banda de absorción que se localiza en  $1608\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento del enlace  $\nu\text{C=C}$  del anillo aromático. Finalmente, la banda de absorción que se observa en  $850\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración fuera del plano del C-H en un anillo aromático *p*-disustituido.

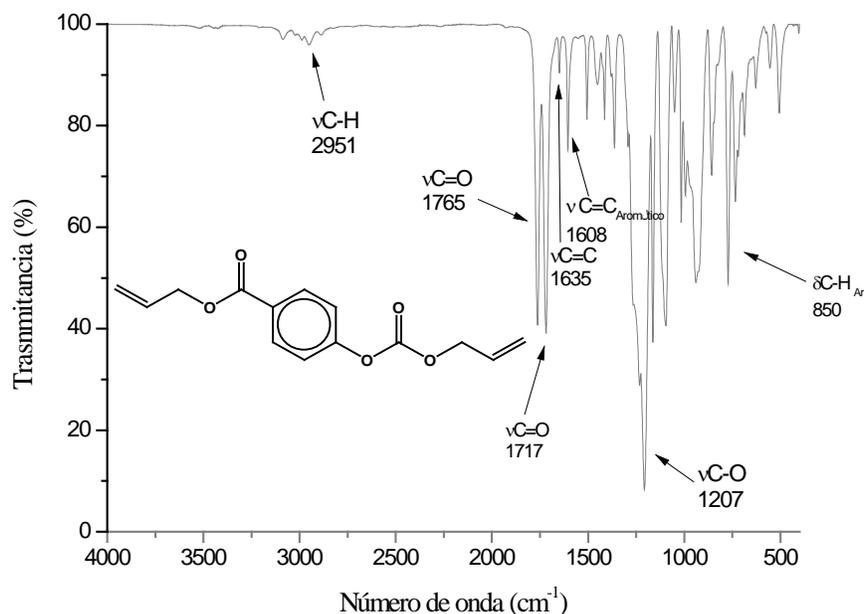


Figura 23. Espectro IR del compuesto *p*-ACBA

#### 4.2.3 Espectro de RMN de <sup>1</sup>H del *p*-ACBA

En la figura 24 se muestra el espectro de RMN de <sup>1</sup>H del compuesto *p*-ACBA. El espectro está formado por un total de 5 señales que integran para catorce protones que corresponden al número de protones del compuesto esperado. Las señales se encuentran en el rango de 8.2 a 6.2 ppm. Las señales que se encuentra en 8.1 y 7.27 ppm corresponden a los protones del anillo aromático. La señal múltiple observada en 6 ppm integra para dos protones, asignada a los protones del metino del grupo alilo. Además la señal múltiple que se encuentra en 5.35 ppm, integra para cuatro protones, atribuida a los protones del metileno insaturado de los dos grupos alílicos presentes en el monómero. Finalmente, la señal doble de dobles que se encuentra en 4.81 ppm y 4.78 ppm ( $J = 6, 3.2$  Hz), integra para cuatro protones que corresponden a los protones de los grupos

metilenos saturados de los grupos alilo. Por la descripción anterior del espectro de RMN  $^1\text{H}$  se confirma que la estructura del producto obtenido, corresponde al monómero *p*-ACBA.

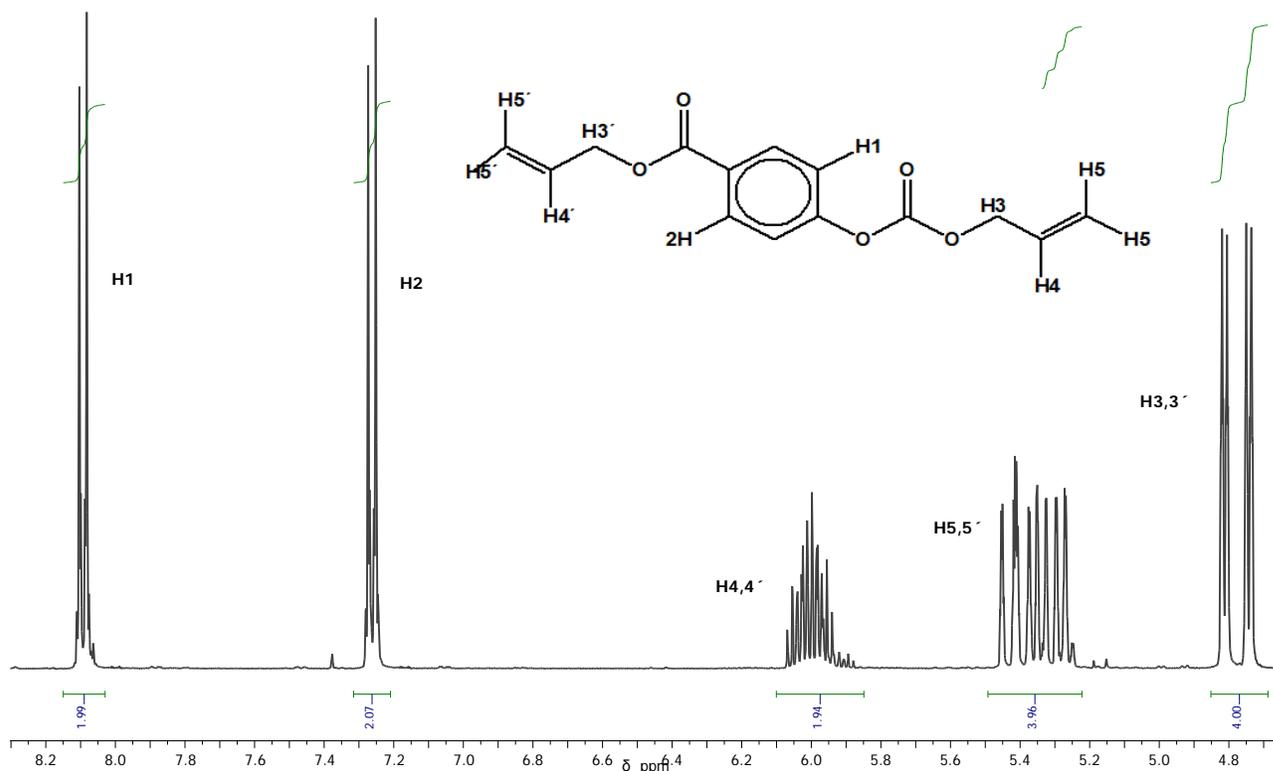


Figura 24. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del monómero *p*-ACBA en el rango de 8.2 a 6.2 ppm en  $\text{CDCl}_3$

#### 4.2.4 Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ del *p*-ACBA

En la Figura 25, se muestra el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del compuesto *p*-ACBA. Las doce señales esperadas se encuentran en el rango 166 a 65 ppm. Las señales que dieron evidencia de la formación del monómero dialílico *p*-ACBA, son las señales de los carbonos del grupo alílico, además de los dos tipos de carbono de los grupos carbonilo de éster y carbonato respectivamente, presentes en la

estructura. La señal que se encuentra en 165.5 ppm corresponde al carbono D del grupo carbonilo que está unido directamente al anillo aromático (Ar-CO), además la señal presente en 154.7 ppm corresponde al carbono J del anillo aromático que está unido directamente al grupo carbonato y la señal presente en 131.0 ppm pertenece al carbono I del anillo aromático que está unido del grupo éster. Por su parte, la señal localizada en 152.9 ppm fue atribuida al carbonilo K del grupo carbonato. La señal observada en 132.2 ppm pertenece al carbono M del metino (=CH) del grupo alilo. La señal que se encuentra en 131.4 corresponde al carbono E del anillo aromático. También la señal que se encuentra en 130.8 corresponde al carbono F del anillo aromático. Finalmente, las señales observadas en 69.5 y 65.7 ppm se asignaron a los carbonos L y C, de los metilenos saturados de los dos grupos alílicos.

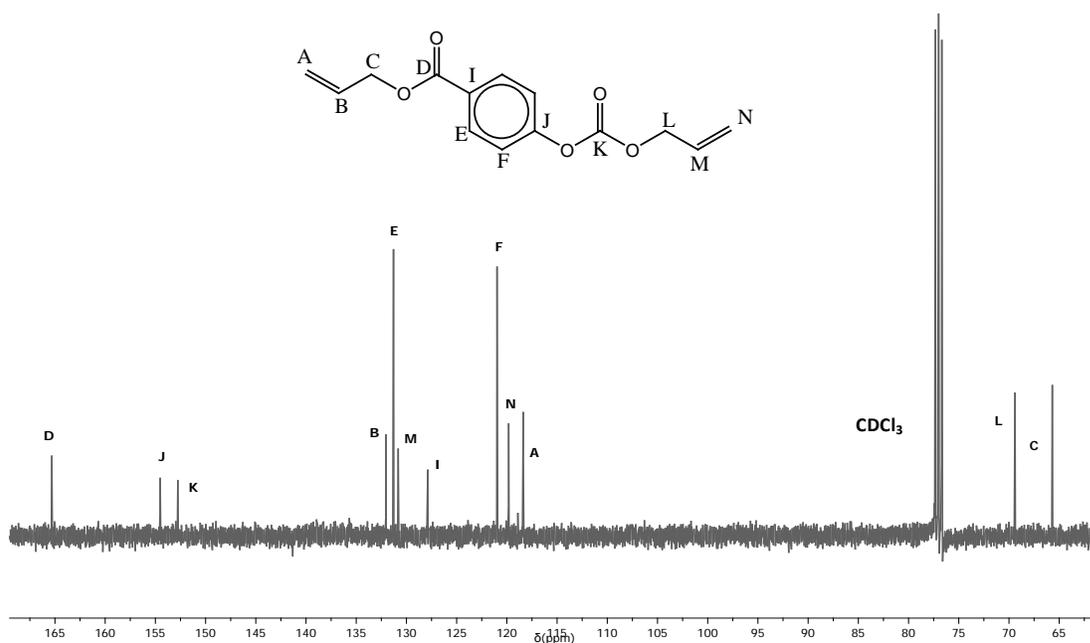


Figura 25. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C del *p*-ACBA

### 4.3 Homopolimerización de 1,4-BAMB, *p*-ACBA, BisGMA y el MMA

En la tabla 6 se encuentran los porcentajes en gel de los homopolímeros de los monómeros 1,4-BAMB, *p*-ACBA, BisGMA y el MMA. Se observa que en el homopolímero del monómero 1,4-BAMB se obtiene el mayor porcentaje en gel comparado con los otros tres homopolímeros, reticulando casi en su totalidad. Por su parte, el monómero *p*-ACBA como es de esperar, es el que presenta menor porcentaje en gel en comparación con los polímeros poli(BisGMA) y poli(1,4-BAMB) aunque posea cuatro funcionalidades, esto se debe a la naturaleza de auto-inhibición que presentan los monómeros alílicos (Tabla 6).

Tabla 6. % Gel de los homopolímeros

	<b>%Gel</b>
<b>Poli(MMA)</b>	78.29
<b>Poli(BisGMA)</b>	78.29
<b>Poli(1,4-BAMB)</b>	97.30
<b>Poli(<i>p</i>-ACBA)</b>	76.71

La primera evidencia de la obtención de los homopolímeros y copolímeros fue el cambio de estado y temperatura de fusión. Los monómeros MMA, BisGMA y *p*-ACBA son líquidos incoloros y al polimerizarlos son sólidos translucidos e incoloros. En el caso del monómero 1,4-BAMB que es un sólido con temperatura de fusión de 76°C que al polimerizarlo se convierte un sólido incoloro que no funde.

#### **4.4 Análisis por espectroscopía de FTIR del homopolímero poli(1,4-BAMB) y los copolímeros con poli(1,4-BAMB-co-MMA)**

En la Figura 26 se presenta el espectro de FTIR del homopolímero poli(1,4-BAMB) y los copolímeros poli(1,4-BAMB-co-MMA) con un tiempo de polimerización de 30 minutos. La principal evidencia de la homopolimerización del 1,4-BAMB es la ausencia de las señales del modo de vibración  $\nu_{C=C}$  del alqueno en números de onda entre 1635 a 1650  $\text{cm}^{-1}$ . Esto debido a que la homopolimerización se lleva a cabo con la ruptura homolítica de los dobles enlaces  $C=C$  de los dos grupos acrílicos del monómero. Debido a que la polimerización se lleva a cabo vía radicales libres, la unidad repetitiva en el polímero tiene la misma estructura que el monómero precursor, conservando así las mismas señales de los grupos funcionales presentes en el espectro IR del monómero (excepto el alqueno como se mencionó con anterioridad). Finalmente, debido al aumento del peso molecular las bandas son anchas, lo cual es característico de los materiales poliméricos. Así mismo, el espectro FTIR del homopolímero del MMA presenta el mismo comportamiento del polímero anterior. En el espectro del homopolímero del MMA (poli(MMA)) se conservan las señales del monómero precursor. Algunas de las señales características del poli(MMA) son la señal en número de onda de 1670  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde al modo de vibración  $\nu_{C=O}$  del grupo carbonilo del éster, las señales en el intervalo de número de onda de 3200 a 2750  $\text{cm}^{-1}$  asignadas a los modos de vibración de elongación del  $\nu_{C-H}$  de los grupos metino y metileno de la cadena principal del homopolímero, así como las señales en los números de

onda 1470 y 1460  $\text{cm}^{-1}$  asignadas al modo de deformación del  $\delta\text{C-H}$  de los metilos.

En la Figura 26, también se observa el FTIR del copolímero poli(1,4-BAMB-co-MMA) 50:50. Las señales que dan evidencia de la formación del copolímero son las señales del modo de vibración  $\nu\text{C=O}$  en números de onda de 1771 y 1718  $\text{cm}^{-1}$  debidas a los dos tipos de carbonilo presentes en el copolímero. Además, el poli(MMA) no posee la señal  $\nu\text{C=C}$  del anillo aromático mientras que el copolímero si la presenta a un número de onda de 1603  $\text{cm}^{-1}$ . Por último, también se observan las señales del metileno del poli(MMA). Por lo anteriormente fundamentado, el copolímero de poli(1,4-BAMB-co-MMA) presenta las señales características de ambos comonómeros. Las señales se encuentran en todos los copolímeros obtenidos a las diferentes concentraciones iniciales, demostrando que el nuevo monómero 1,4-BAMB es un agente entrecruzante del poli(MMA) a bajas y altas concentraciones. Los espectros de los copolímeros que no están incluidos en esta sección se encuentran en el Anexo 1.

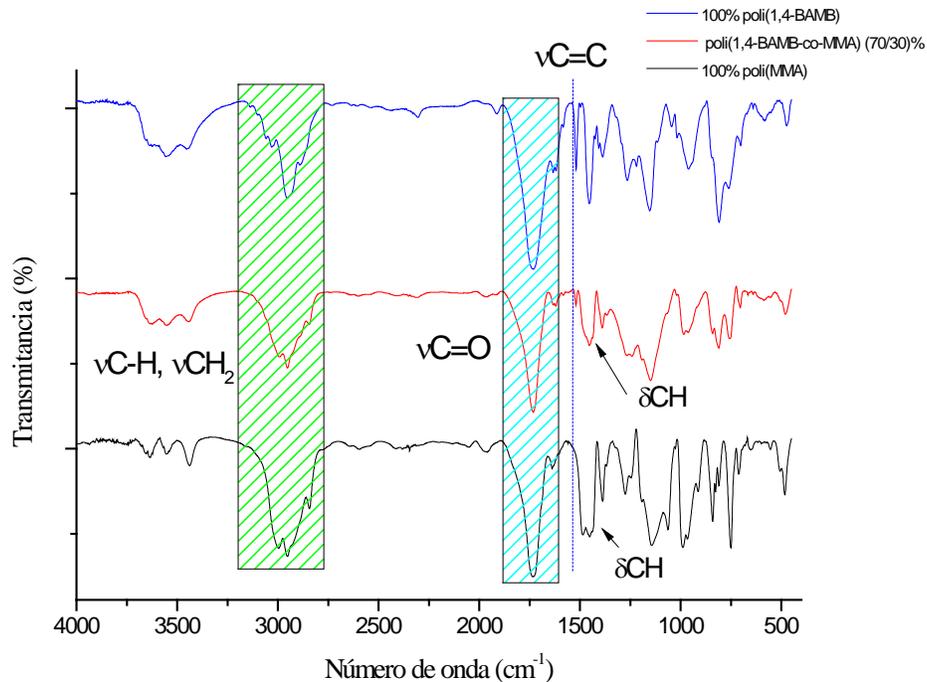


Figura 26. Espectro de FTIR del homopolímero poli(1,4-BAMB) y los copolímeros poli(1,4-BAMB-co-MMA)

#### **4.5 Análisis por espectroscopía de FTIR del homopolímero poli(*p*-ACBA) y los copolímeros con poli(*p*-ACBA-co-MMA)**

En la figura 27 se presenta el espectro de FTIR para el homopolímero poli(*p*-ACBA), el homopolímero poli(MMA) y el copolímero del poli(*p*-ACBA-co-MMA) 50:50, con un tiempo de polimerización de 30 minutos (en el Anexo 1 se muestran los espectros de los copolímeros 90/10 y 80/20). En el análisis por FTIR del homopolímero poli(*p*-ACBA) la evidencia de su formación. Fueron las señales en 1771 y 1727  $\text{cm}^{-1}$  asignadas al modo de vibración de elongación del  $\nu\text{C}=\text{O}$  de los grupos carbonato y éster respectivamente. Además de la ausencia de las señales del modo de vibración  $\nu\text{C}=\text{C}$  del alqueno, en números de onda entre 1635 a 1650

$\text{cm}^{-1}$  debido a que la reacción de homopolimerización ocurre a través de la ruptura del doble enlace del grupo alqueno.

En la figura 27, también se observa el FTIR del copolímero poli(*p*-ACBA-co-MMA) 50/50 y el homopolímero del poli(MMA). Las señales que dan evidencia de la formación del copolímero son las señales del modo de vibración  $\nu\text{C}=\text{O}$  en números de onda de 1771 y 1715  $\text{cm}^{-1}$  debidas a los dos tipos de carbonilo presentes en el copolímero. Además, el poli(MMA) no posee la señal  $\nu\text{C}=\text{C}$  del anillo aromático mientras que el copolímero si la presenta a un número de onda de 1603  $\text{cm}^{-1}$ . Por último otra señal importante que da evidencia de la formación del copolímero son las señales en números de onda de 1488 y 1444  $\text{cm}^{-1}$  debidas al modo de vibración del -CH del grupo metilo que no posee el homopolímero del poli(*p*-ACBA). Por lo anteriormente descrito es evidente que el monómero alílico *p*-ACBA entrecruza al monómero MMA a bajas y altas concentraciones debido a su tetrafuncionalidad por la presencia de dos insaturaciones dentro de su estructura.

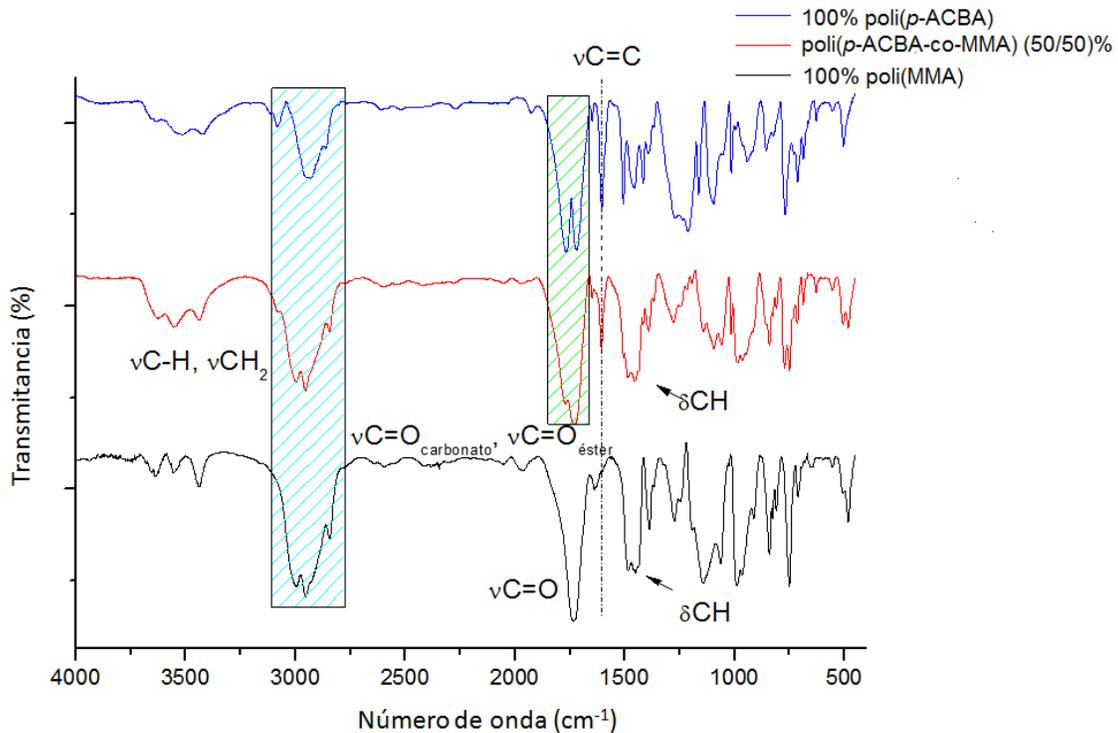


Figura 27. Espectro de FT-IR del homopolímero poli(*p*-ACBA) y los copolímeros poli(*p*-ACBA-co-MMA)

#### 4.5 Evaluación de los monómeros 1,4-BAMB y *p*-ACBA como agentes entrecruzantes del metilmetacrilato.

Como se describió en la sección experimental, los dos monómeros 1,4-BAMB y *p*-ACBA fueron copolimerizados con MMA respectivamente con la finalidad de evaluarlos como agentes entrecruzantes del MMA. Al término de la reacción de polimerización todos los copolímeros obtenidos fueron sólidos incoloros.

Los resultados obtenidos de las extracciones sol-gel de los copolímeros se muestran en la Tabla 7, donde se observa que todas las proporciones de MMA con los nuevos monómeros 1,4-BAMB y *p*-ACBA presentan mayores porcentajes

en gel que el homopolímero de poli(MMA) (Tabla 6) con excepción de la proporción 50/50 de MMA/1,4-BAMB. El determinar el porcentaje de gel para una red polimérica o polímero entrecruzado permite conocer el porcentaje de monómero que polimerizó. Como se puede observar en la Tabla 7, las proporciones 90/10 de MMA/1,4-BAMB y 80/20 de MMA/*p*-ACBA, son las que presentaron mayor porcentaje en gel y por lo tanto ambos monómeros son buenos agentes entrecruzantes del metilmetacrilato a bajas concentraciones, proporcionándole mayor estabilidad dimensional a su estructura (debido al entrecruzamiento), menor solubilidad y mayor estabilidad térmica como puede observarse en la caracterización térmica por TGA.

Tabla 7. Porcentaje en gel MMA entrecruzado con los monómeros 1,4-BAMB o *p*-ACBA, respectivamente.

	<b>%Gel poli(1,4-BAMB-co-MMA)</b>	<b>%Gel poli(<i>p</i>-ACBA-co-MMA)</b>
<b>90/10</b>	93.03	96.10
<b>80/20</b>	94.95	93.32
<b>70/30</b>	89.17	91.37
<b>50/50</b>	68.59	79.05

#### **4.7 Preparación de materiales compuestos**

El monómero 1,4-BAMB no fue empleado como componente del material compuesto o resina dental debido a que su estado físico es sólido y no fue soluble en los monómeros comerciales. Por otro lado, el monómero *p*-ACBA debido a su miscibilidad con el BisGMA se utilizó como diluyente en la formulación de resinas dentales. Previo a la formulación del material compuesto se copolimerizó el

BisGMA con el monómero *p*-ACBA en proporción 80/20 a diferentes tiempos de reacción. Los porcentajes en gel se muestran en el gráfico de la Figura 28 donde se observa claramente que desde los 10 minutos se tienen altos porcentajes en gel.

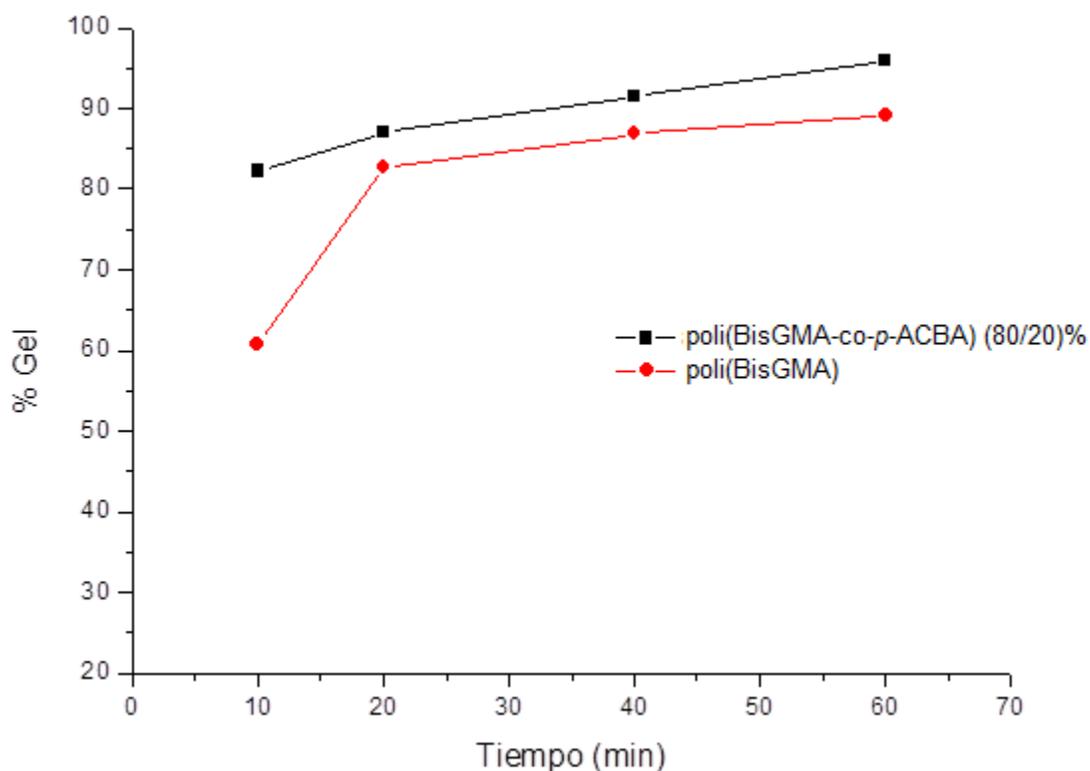


Figura 28. Porcentaje en gel del copolímero 80/20 de poli(BisGMA-co-*p*-ACBA)

En el gráfico anterior se observa que la copolimerización del BisGMA con el *p*-ACBA, alcanza mayores porcentajes en gel en comparación con el homopolímero del poli(BisGMA). Esto se debe a que el *p*-ACBA es un buen diluyente del BisGMA y por lo tanto facilita su polimerización al disminuir su viscosidad.

La formulación del material compuesto que presentó mejor comportamiento mecánico fue la formulación con 80/20 de BisGMA/*p*-ACBA como matriz orgánica,

3% en peso de BPO y 65% en peso de óxido de silicio con respecto al total del material compuesto.

#### 4.8 Análisis termogravimétrico

La estabilidad térmica de todos los polímeros sintetizados fue determinada mediante la técnica de análisis termogravimétrico (TGA). Los termogramas obtenidos en esta prueba pueden observarse en las Figuras 28 y 29. La Tabla 8 muestra las temperaturas de estabilidad térmica de cada polímero.

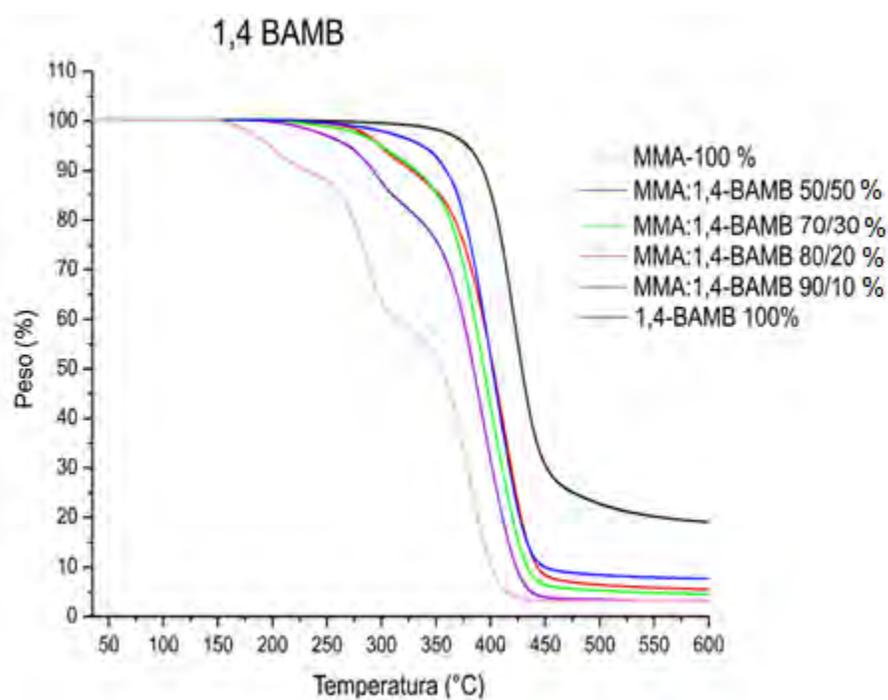


Figura 29. Termogramas de los homopolímeros del poli(1,4-BAMB) y poli(MMA), y de los copolímeros poli(1,4-BAMB-co-MMA) con diferentes proporciones

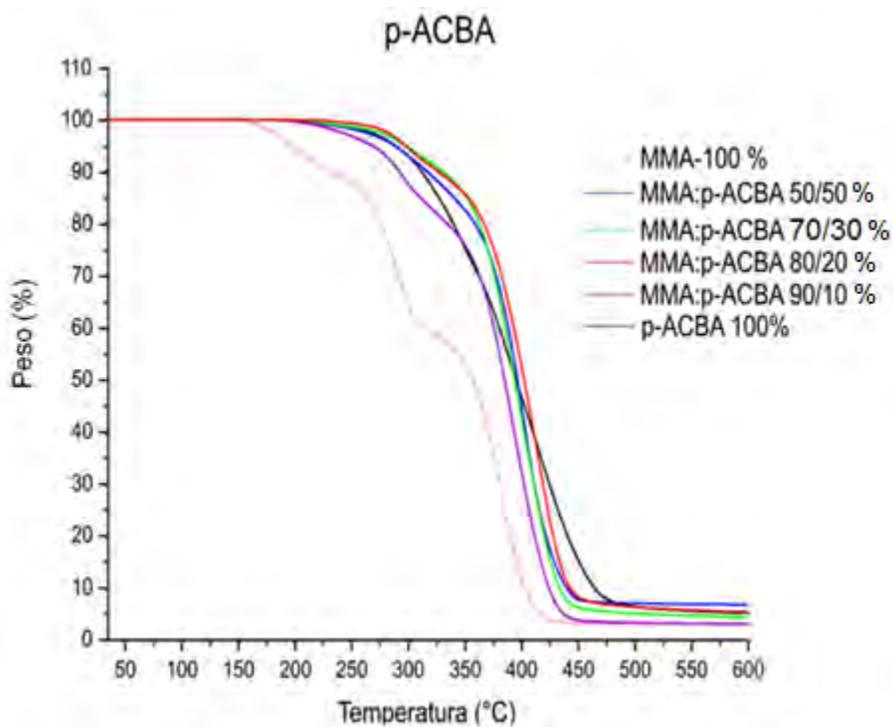


Figura 30. Termogramas del homopolímero poli(*p*-ACBA) y los copolímeros poli(*p*-ACBA-co-MMA)

Tabla 8. Temperaturas de estabilidad térmica calculados por TGA de los homopolímeros y copolímeros sintetizados

Proporción MMA/agente entrecruzante	Estabilidad térmica (°C)	Estabilidad térmica (°C)
	1,4-BAMB	<i>p</i> -ACBA
0:100	350 °C	250 °C
50:50	300 °C	250 °C
70:30	275 °C	250 °C
80:20	275 °C	250 °C
90:10	225 °C	250 °C
100:0	175 °C	175 °C

Tal y como se muestra en las Figuras 29 y 30 es posible determinar que los monómeros sintetizados 1,4-BAMB y *p*-ACBA mejoran la estabilidad térmica del polimetilmetacrilato (poli(MMA)), siendo mejor el monómero 1,4-BAMB que como se observa en las extracciones de sol-gel, los copolímeros con el monómero 1,4-BAMB presenta mayor porcentaje en gel en menor tiempo que los copolímeros obtenidos con el monómero *p*-ACBA. El comportamiento térmico del poli(MMA) está bien estudiado y se ha descrito que presenta tres etapas de degradación. La primera etapa a 160°C corresponde a la ruptura de los enlaces entre los átomos de hidrógeno (H-H) contenidos a lo largo de toda la cadena polimérica, los cuales requieren menor energía para que ocurra su ruptura. La siguiente etapa de degradación que ocurre a 290 °C que corresponde a la ruptura de los enlaces vinílicos terminales (CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>) que no reaccionaron durante la polimerización del metilmetacrilato. Finalmente, la última etapa de degradación sucede a 370 °C y corresponde a la ruptura aleatoria de enlaces en la cadena principal del polímero (43; 44).

Todos los copolímeros obtenidos, ya sea utilizando el monómero 1,4-BAMB o el monómero *p*-ACBA como co-monómero entrecruzante presentan una sola etapa de degradación, la cual comienza aproximadamente a los 250 °C. Esto nos lleva a concluir que el uso de agentes entrecruzantes en la polimerización del poli(MMA) confiere una mejoría en la estabilidad térmica y como puede observarse en los termogramas su degradación se reduce a un paso.

El aumento en la estabilidad térmica del poli(MMA) se consigue utilizando ambos monómeros entrecruzantes y es independiente a la concentración del

mismo. Es decir, utilizando el 10% de 1,4-BAMB o *p*-ACBA es posible aumentar la estabilidad térmica del polimetilmetacrilato. Los monómeros *p*-ACBA y 1,4-BAMB permiten el entrecruzamiento del poli(MMA) resultando en la formación de redes tridimensionales cuya fuerza de unión es mayor y por lo tanto, la cantidad de energía necesaria para descomponer las cadenas poliméricas es mayor. En ambos casos también es posible que la presencia del anillo aromático aumente la estabilidad térmica ya que este tipo de sustituyentes son más rígidos y favorecen la formación de compuestos térmicamente estables.

Comparando el 1,4-BAMB y el *p*-ACBA como agentes entrecruzantes, se puede deducir que el monómero acrílico forma copolímeros más estables que el *p*-ACBA (Tabla 8). La naturaleza de estos resultados se debe a la diferencia en la estructura de los monómeros. En el *p*-ACBA, monómero alílico, el grado de entrecruzamiento es mucho menor que en el 1,4-BAMB, que es un monómero acrílico. Es bien conocido el proceso de autoinhibición que ocurre durante la polimerización de los monómeros alílicos, lo que resulta en que la red polimérica tenga menor cantidad de unidades monoméricas en su estructura, es decir bajo porcentaje de entrecruzamiento (16). El monómero acrílico 1,4-BAMB no presenta este fenómeno de autoinhibición. Aunado a esto, la naturaleza similar de los grupos acrílicos del metilmetacrilato y del monómero bimetacrilato 1,4-BAMB, permite obtener redes poliméricas con mayor entrecruzamiento que las obtenidas con el monómero alílico *p*-ACBA. Estos resultados se confirman por la mayor estabilidad térmica obtenida con TGA de los copolímeros de poli(1,4-BAMB-co-MMA) discutidos anteriormente, así como por los resultados de sol-gel en ambos

tipos de copolímeros, donde se muestra un mayor porcentaje en gel para los copolímeros cuando se utilizó el monómero 1,4-BAMB (45).

#### **4.9 Valoración de la resistencia flexural y el módulo de flexión**

La media aritmética y desviación estándar para la resistencia flexural y el módulo de flexión del material preparado con el monómero *p*-ACBA se presenta en la Tabla 9. También se muestran los valores para estas mismas variables del grupo control fabricado con BisGMA/TEGDMA. El monómero 1,4-BAMB no fue utilizado para la formulación de resinas con aplicaciones dentales debido a su baja solubilidad en los comonómeros TEGDMA y BisGMA.

Tabla 9. Resistencia flexural y módulo de flexión de los materiales preparados con el monómero *p*-ACBA

		N	Media	Desviación típica
Resistencia flexural	Control termopolimerizable	5	59.5640	4.09467
	<i>p</i> -ACBA termopolimerizable	5	50.0820	1.55924
Módulo de elasticidad	Control termopolimerizable	5	8136.60	549.032
	<i>p</i> -ACBA termopolimerizable	5	6345.20	113.566

La Tabla 10 muestra el resultado arrojado por la prueba estadística de ANOVA, que se realizó utilizando un nivel de confianza del 95%. Según el análisis

estadístico, si existen diferencias significativas ( $p < 0.05$ ) entre el material elaborado con el monómero *p*-ACBA en comparación con el grupo control. Estas diferencias significativas son para las dos variables estudiadas.

Tabla 10. Prueba estadística ANOVA de un factor de los materiales preparados con el monómero *p*-ACBA

		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Resistencia flexural	Inter-grupos	224.771	1	224.771	23.417	0.001
	Intra-grupos	76.790	8	9.599		
	Total	301.561	9			
Módulo de elasticidad	Inter-grupos	8022784.900	1	8022784.900	51.046	0.000
	Intra-grupos	1257334.000	8	157166.750		
	Total	9280118.900	9			

El comportamiento mecánico de los materiales termopolimerizados puede observarse gráficamente en la siguiente figura.

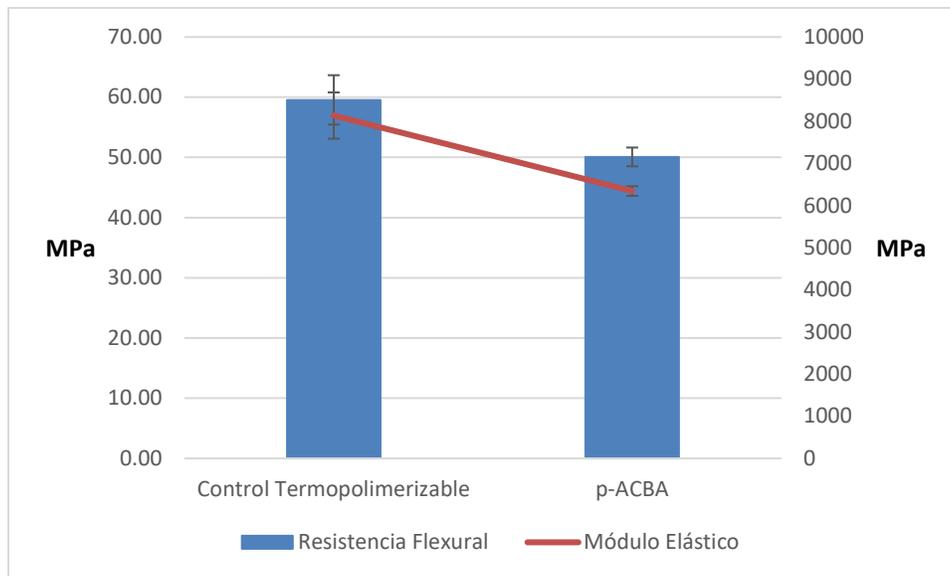


Figura 31. Comportamiento mecánico de los materiales termopolimerizados.

El ensayo de flexión de tres puntos es la prueba mecánica más utilizada para evaluar materiales para uso dental ya que combina los efectos de la deformación compresiva y tensil en una sola muestra. De los resultados obtenidos mediante la prueba ANOVA es posible deducir que el sistema elaborado con el monómero *p*-ACBA presenta propiedades mecánicas ligeramente menores que las del sistema elaborado con TEGDMA. A pesar de este resultado, el valor obtenido supera lo establecido por la norma ISO 4049 [50 MPa].

Las diferencias entre ambos materiales pueden explicarse debido a las diferencias en la reactividad de los monómeros que lo contienen. Tal y como se explicó anteriormente, los monómeros acrílicos presentan una mayor reactividad. Por otro lado, los monómeros alílicos permiten una resonancia de los radicales libres que se forman durante la polimerización, volviéndoles estables y poco reactivos (16). Al final, estas características propias de cada monómero se

traducen en una diferencia de grado de entrecruzamiento, provocando que ambos materiales tengan un comportamiento mecánico diferente. Muchos estudios señalan que el grado de entrecruzamiento de un material polimérico tiene una relación lineal con las propiedades mecánicas del mismo (46; 47)

## Capítulo VI. Conclusiones

El diseño de nuevos monómeros bi-acrílicos o bi-alílicos, como los obtenidos en el presente trabajo sigue siendo una línea activa en la química de polímeros debido a su tetrafuncionalidad en las reacciones de polimerización y a sus potenciales aplicaciones como agentes entrecruzantes de polímeros comerciales. Además, si los nuevos monómeros son líquidos pueden ser aplicables a la formulación de resinas dentales.

Los dos monómeros sintetizados 1,4-BAMB y *p*-ACBA, debido a su tetrafuncionalidad, son buenos agentes entrecruzantes para el MMA a bajas y altas concentraciones iniciales aumentando su estabilidad térmica y disminuyendo la solubilidad del poli(MMA).

La evaluación mecánica realizada a las probetas del material compuesto o resina dental con el monómero *p*-ACBA indican que el material tiene propiedades mecánicas similares a las resinas comerciales para restauración dental. Por lo tanto el monómero *p*-ACBA tiene potencial aplicación como resina dental.

## Referencias

1. *ISO-Standards: ISO 4049 Dentistry-Polymer-based filling, restorative and luting materials.:* Switzerland International Organization for Standardization. 2000.
2. **García, D. M., y otros.** *Influencia del agente entrecruzante y la composición en hidrogeles de poli(ácido itacónico-co-ácido metacrílico).* Revista Iberoamericana de Polímeros, 2003, Vol. 4, págs. 93-105.
3. **Nagelsdiek Rene, Mennicken Martina, Maier Britta, Keul Helmut.** *Synthesis of Polymers Containing Cross-Linkable Groups by Atom Transfer Radical Polymerization: Poly(allyl methacrylate) and Copolymers of Allyl Methacrylate and Styrene.* No.24, Macromolecules, 2004, Vol. 37, págs. 8923-8932.
4. **Caballero Suárez, Luis M.** *Introducción a la catálisis heterogénea.* Luis M. Caballero Suárez. Bogotá, UN, 2002, pág. 38.
5. **Kurzer, Melissa.** *Estudio comparativo de dureza en dientes artificiales fabricados con diferentes tipos de resinas acrílicas.* EIA, 2006, págs. 121-128.
6. **Jenkins A. D., Kratochvíl P., Stepto R. F. T., Suter U. W.** *Glossary of basic terms in polymer science.* Pure & Appl. Chem, 1996, págs. 2287-2311.
7. **Askeland Donald R.,** *The science and Engineering of Materials.* International Thomson Editores, 1998.
8. **Kalpakjian Serope, Schmid Steven R., Figueroa López Ulises.** *Manufactura, ingeniería y tecnología.* Pearson education, 2002.
9. **Gomis Marcilla Antonio, Beltrán Rico Maribel.** *Tecnología de polímeros. Procesado y propiedades.* España, Universidad de Alicante, 2012.
10. **Callister, William D.** *Introducción a la ciencia de los materiales. Volumen 2.* Barcelona, España, Reverté, 2007.
11. **Vincent Vela María C., Álvarez Blanco Silvia, Zaragoza Carbonell José L.** *Ciencia y tecnología de polímeros.* España, Universidad Politécnica de Valencia 2006.
12. **Bertrán Rusca Joan, Núñez Delgado Javier.** *Problemas de Química Física.* Delta, 2007.

13. **Floger Scott, H.** *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*. México, Prentice Hall, 2001.
14. **B. Seymour Raimond, E. Carraher Charles.** *Introducción a la química de los polímeros*. España, Reverte, 2002.
15. **Ceașescu, E.** *Tesis: La polimerización estereoespecífica del isopreno*. México D.F., Universidad Nacional Autónoma de México, 1984.
16. **Odian, George.** *Principles of polymerization. Third Edition*. New York, Wiley - Interscience Publication, 1991.
17. **X. Lou, P. D. Dalton, T. V. Chirila.** *Hydrophilic sponges based on 2-hydroxyethyl methacrylate. Part VII: Modulation of sponge characteristics by changes in reactivity and hydrophilicity of crosslinking agents.*, *Journal of materials science: materials in medicine*, 2000, Vol. 11, págs. 319-325.
18. **Ya-Ni Guo, Chen Zhao, Shu-Zheng Liu, Dong Li.** *Synthesis and properties of the optical resin composed of cyclotriphosphazenes.*, *Polymer Bulletin*, 2009, Vol. 62, págs. 421–431.
19. **Alok Kumar Tyagi, Veena Choudhary and I. K. Varma.** *Copolymerization of methyl methacrylate and a novel allyl monomer.*, *European Polymer Journal*, 1992, Vol. 28, págs. 419-422.
20. **Grochowicz, M., Bartnicki, A. y Gawdzik, B. J Appl.** *Preparation and characterization of porous polymeric microspheres obtained from multifunctional methacrylate monomers*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2008, Vol. 46, págs. 6165-6174.
21. **Grochowicz, M., Gawdzik, B. y Bartnicki, A.** *New Tetrafunctional Monomer 1,3-Di(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropoxy)benzene in the Synthesis of Porous Microspheres*. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2009, Vol. 47, págs. 3190-3201.
22. **Besednjak, Alejandro.** *Materiales compuestos*. Barcelona España, Universidad Politécnica de Catalunya, 2005.
23. **Miravete, A. y Cuartero, J.** *Materiales compuestos*. Reverte, 2003.
24. **Chung, Deborah D.L.** *Composite Materials: Science and Applications*. London, Springer, 2010.
25. **Askeland, Donald R. y Pradeep, Phulé.** *Ciencia e ingeniería de los materiales*. Thomson, 2004.

26. **Akovali, G.** *Handbook of composite fabrication*. Rapra Technology, 2001.
27. **Chawla, K K.** *Composite materials: science and engineering*. Springer, 1998.
28. **Cuevas Suárez, Carlos Enrique**, Tesis de licenciatura, *Resina polimerizada por apertura de anillos, nueva posibilidad de material compuesto en odontología*. San Agustín Tlaxiaca, Hgo., Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 2010.
29. **Hervás García, Adela, y otros.** *Resinas compuestas. Revisión de los materiales e indicaciones clínicas*. Medicina Oral Patología Oral y Cirugía Bucal, 2006, Vol. 11, págs. 215-220.
30. **Craig, Robert G y Powers, Jhon M.** *Restorative dental materials*. St. Louis : Mosby, 2011.
31. **Conceição, Ewerton Nocchi.** *Odontología restauradora*. Buenos Aires Argentoma. Medica panamericana, 2008.
32. **Cuevas-Suárez, Carlos Enrique.** Tesis de maestría, *Preparación y valoración de resinas compuestas para uso dental basadas en nuevas matrices orgánicas*. San Agustín Tlaxiaca, Hgo., Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 2012.
33. **Anusavice, Kenneth J.** *Phillips Ciencia de los materiales*. España, Elsevier, 2004.
34. **Herrera-González, Ana María, y otros.** *Composite resins based on novel and highly reactive bis glycidyl methacrylate monomers*. Journal of Applied Polymer Science, 2014, Vol. 131, págs. 4971-4980.
35. **Cruz Aguilar, Antonio Armando.** Tesis Doctoral, *Depolimerización del poli (tereftalato de etileno) para su posible aplicación en la síntesis de redes poliméricas*. Mineral de la reforma, Hgo., Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 2013.
36. **Coreño Alonso Juan, Cruz Aguilar Antonio, Cuevas Suárez Carlos Enrique, Vázquez García Rosa Ángeles and Herrera González Ana María.** *Synthesis of two PET waste derived bisacrylic and bisallylic monomers and their potential use as crosslinking agents and dental resin composites*. Journal of Applied Polymer Science, 2015, DOI:10.1002/app.41487.
37. **Morgado Durán, Nubia.** Tesis de licenciatura, *Síntesis de copolímeros a base de monómeros alilcarbonatos con radicación térmica y luz visible*. Mineral de la reforma, Hgo., Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 2011.

38. **Herrera González, Ana María, y otros.** *Efficient method for polymerization of diallylcarbonate and hexa(allylcarbonate) monomers and their thermal properties.* IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2013, Vol. 45, págs. 1-4.
39. **Macchi, Ricardo Luis.** *Materiales dentales.* Buenos Aires, Médica Panamericana, 2007
40. **Riddick J. A., Bunger W. B.** *Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification techniques of Chemistry.* New York, Wiley Interscience, 1986.
41. **Coetzee, J.F.** *Recommended Methods of the Purification of solvents and test of Impurities.* Oxford, Pergamon Press, 1982.
42. **Chen TM, Brauer GM.** *Solvent effects on bonding organo-silane to silica surfaces.* Journal of Dental Research, 1982, Vol.12.
43. **Kashiwagi T, Inaba A, Brown JE, Hatada K, Kitayama T, Masuda E.** *Effects of weak linkages on the thermal and oxidative degradation of poly(methyl methacrylates).* Macromolecules. 1986, Vol.19, págs. 2160-2168.
44. **Ferriol M, Gentilhomme A, Cochez M, Oget N, Mieloszynski JL.** *Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) (PMMA): modelling of DTG and TG curves.* Polymer Degradation and Stability. 2003, Vol. 79, págs 271-281.
45. **Bakhshi H, Zohuriaan-Mehr MJ, Bouhendi H, Kabiri K.** *Emulsion Copolymerization of Butyl Acrylate and Glycidyl Methacrylate: Determination of Monomer Reactivity Ratios.* Iranian Polymer Journal. 2010, Vol. 19, págs. 781-789.
46. **Zhao F, Bi WN, Zhao SG.** *Influence of Crosslink Density on Mechanical Properties of Natural Rubber Vulcanizates.* Journal of Macromolecular Science, Part B. 2011, Vol. 50. 1460-1469.
47. **Shokuhfar A, Arab B.** *The effect of cross linking density on the mechanical properties and structure of the epoxy polymers: molecular dynamics simulation.* Journal of Molecular Modeling. 2013, Vol. 19, págs. 3719-3731.
48. **Calvo-Flores Francisco G., Isaac Joaquín.** *Introducción a la química de los polímeros biodegradables.* Real Sociedad Española de Química, 2012.

## Anexo 1

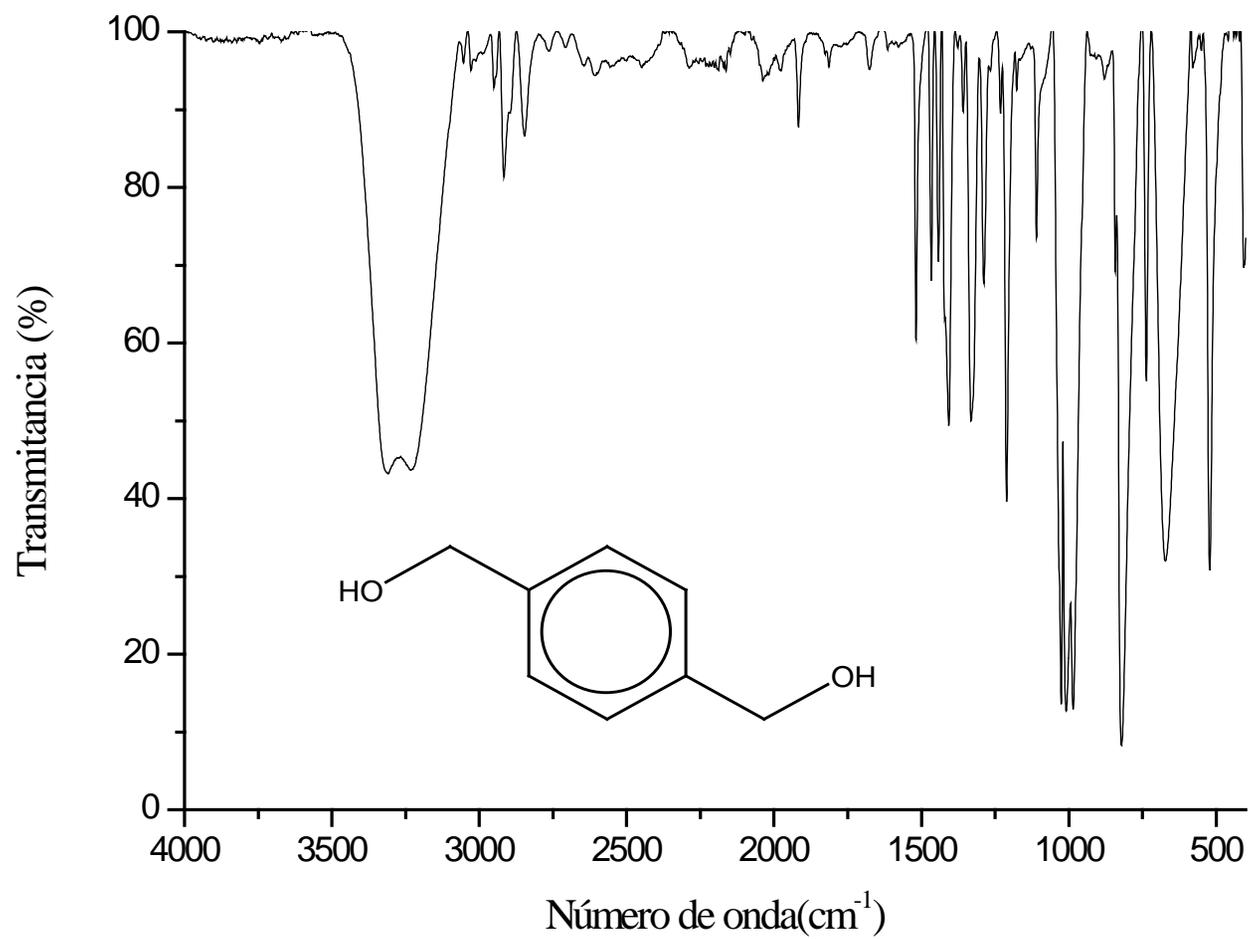


Figura 32. Espectro de IR del 1,4 Bencenodimetanol

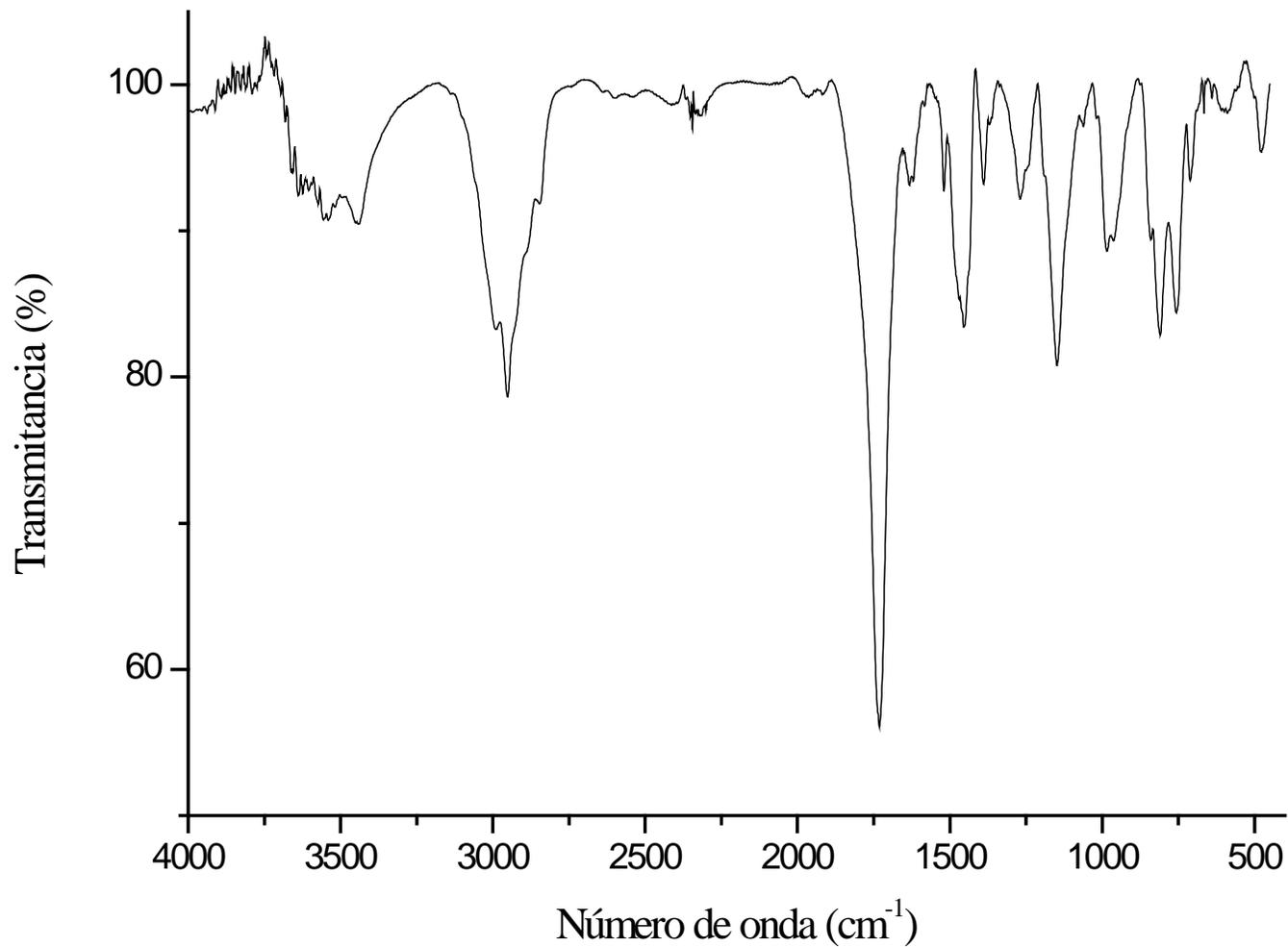


Figura 33. Espectro de FTIR del copolímero poli(1,4-BAMB-co-MMA) (50/50)

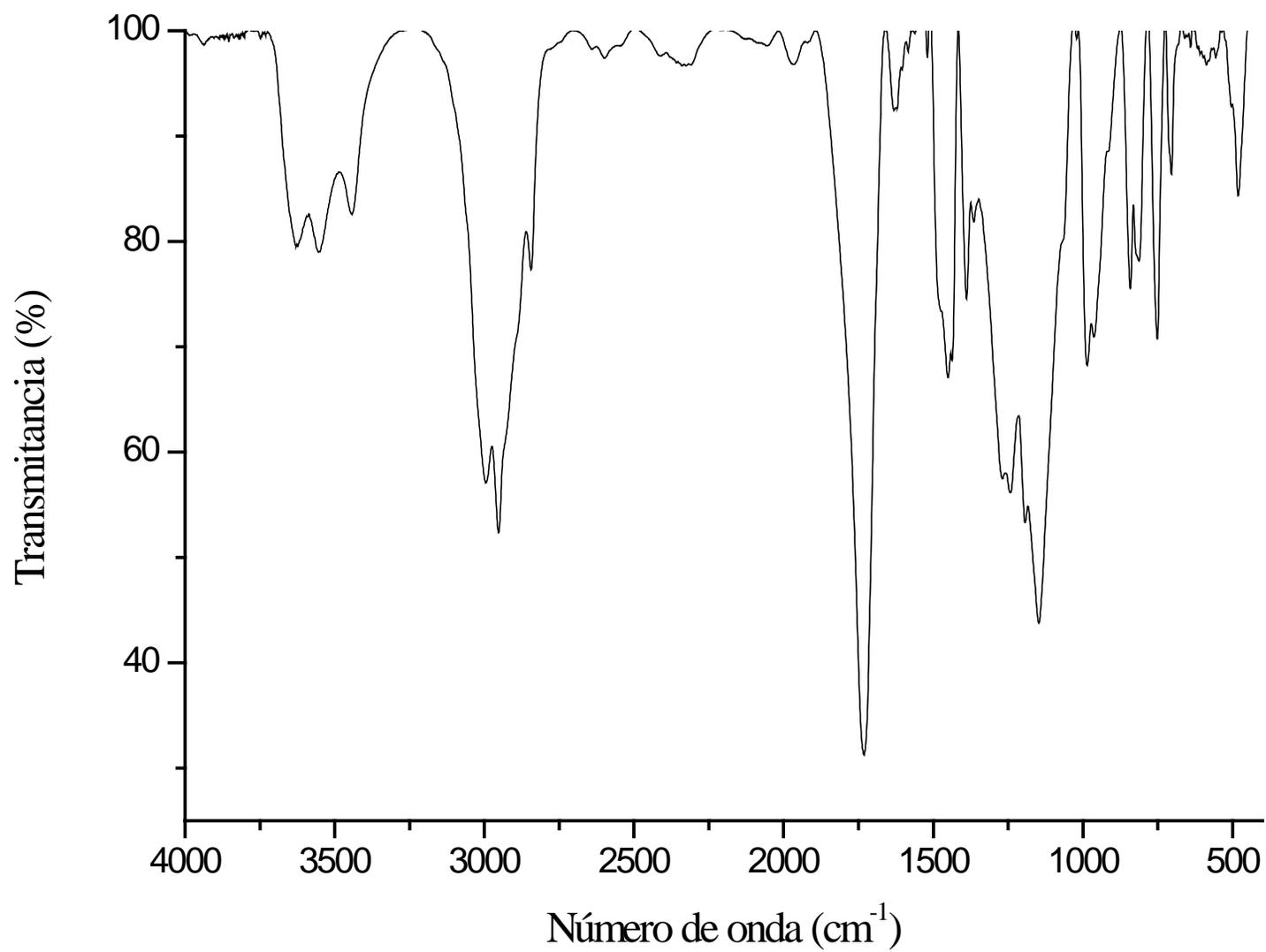


Figura 34. Espectro de FTIR del copolímero poli(1,4-BAMB-co-MMA) (80/20)

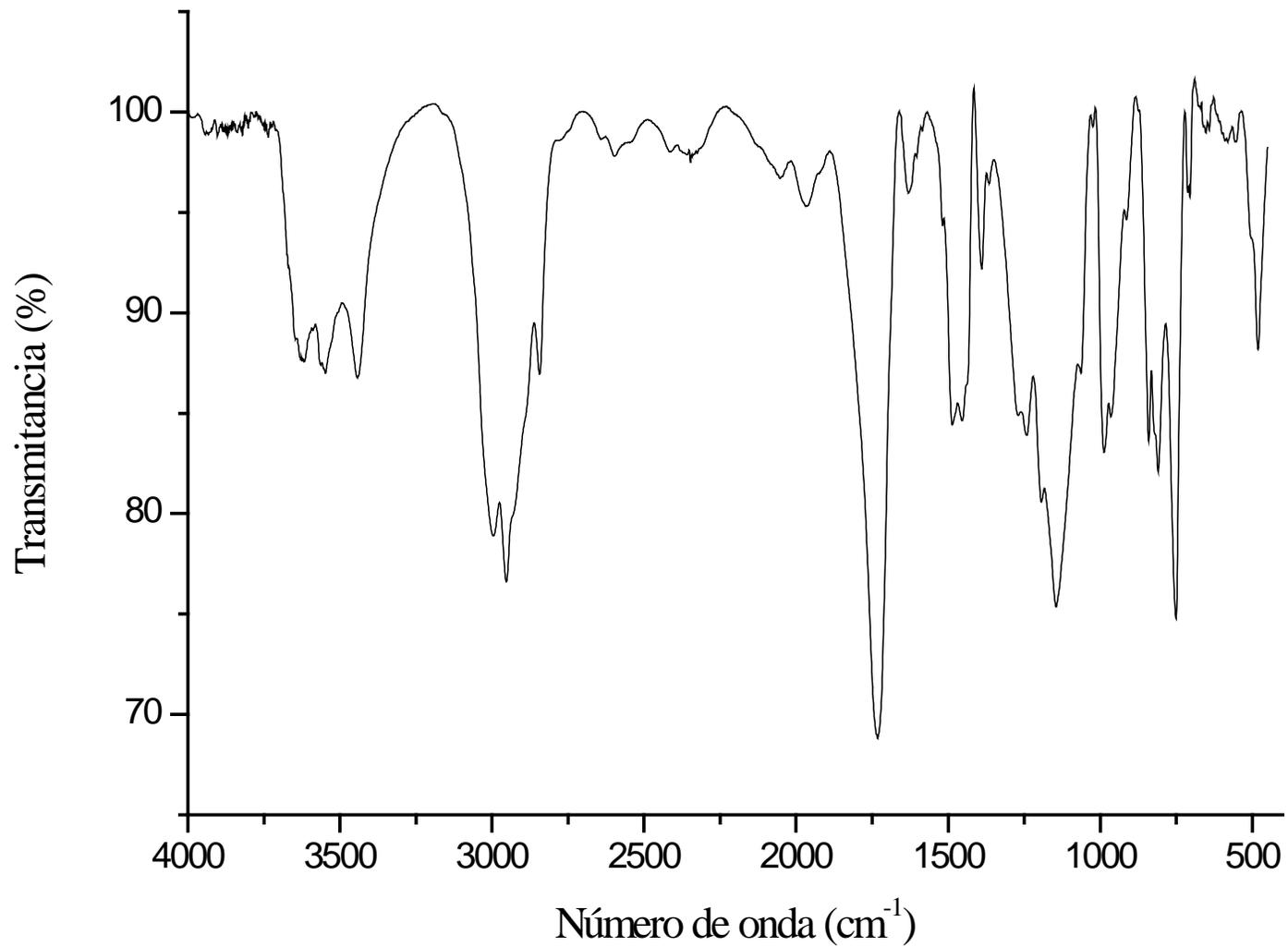


Figura 35. Espectro de FTIR del copolímero poli(1,4-BAMB-co-MMA) (90/10)

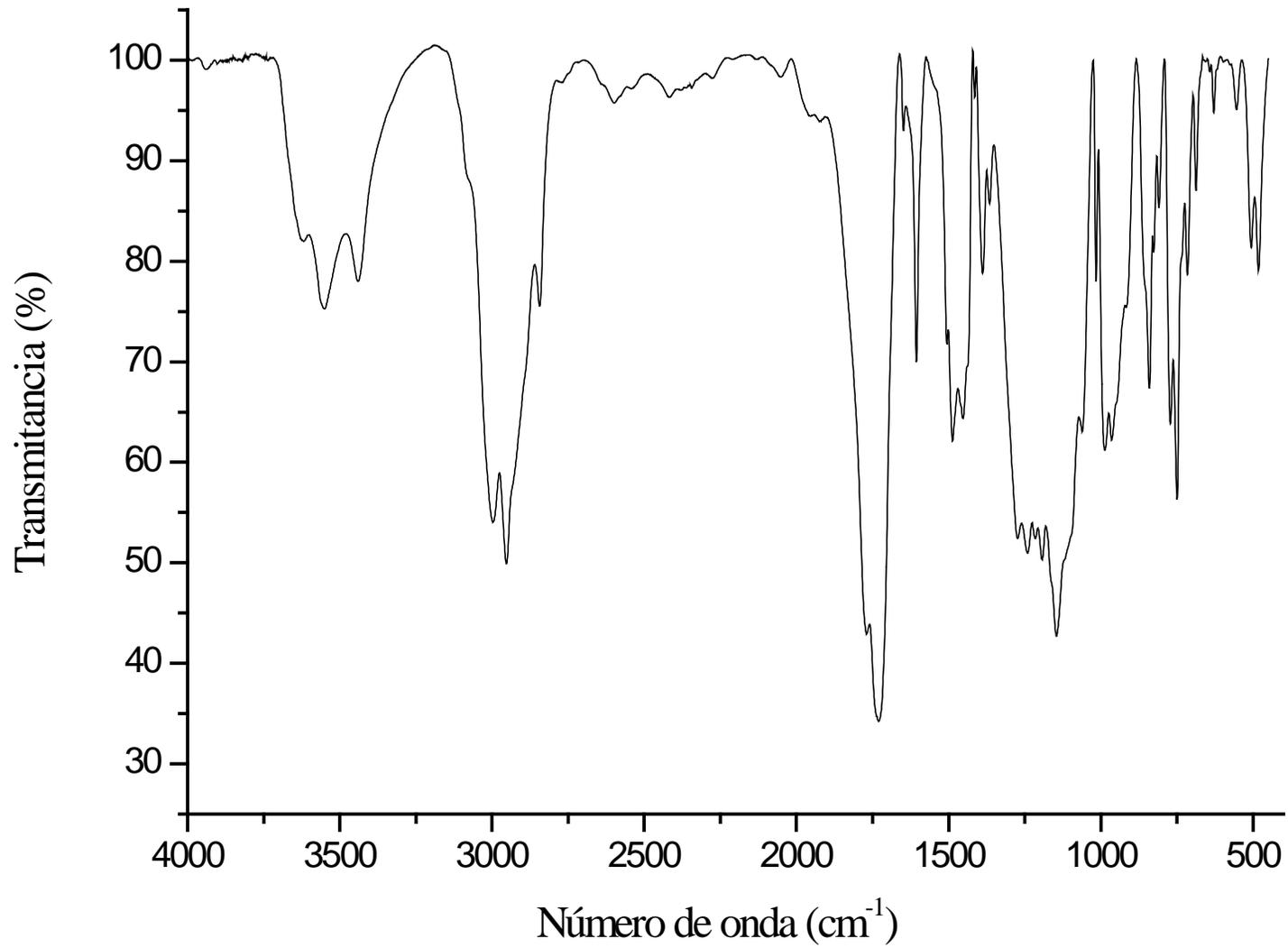


Figura 36. Espectro de FTIR del copolímero poli(*p*-ACBAco-MMA) (60/40)

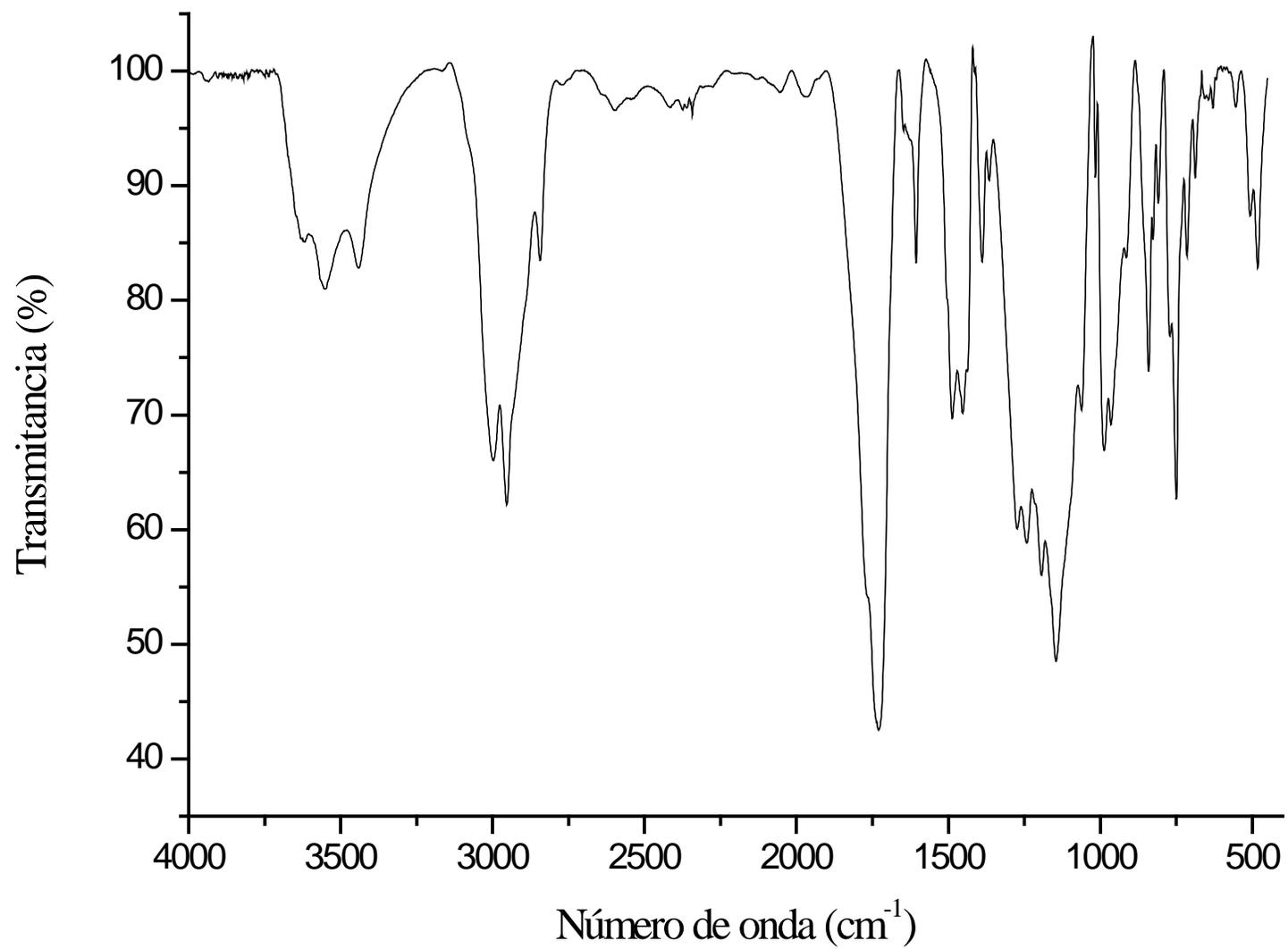


Figura 37. Espectro de FT-IR del copolímero poli(*p*-ACBA-co-MMA) (80/20)

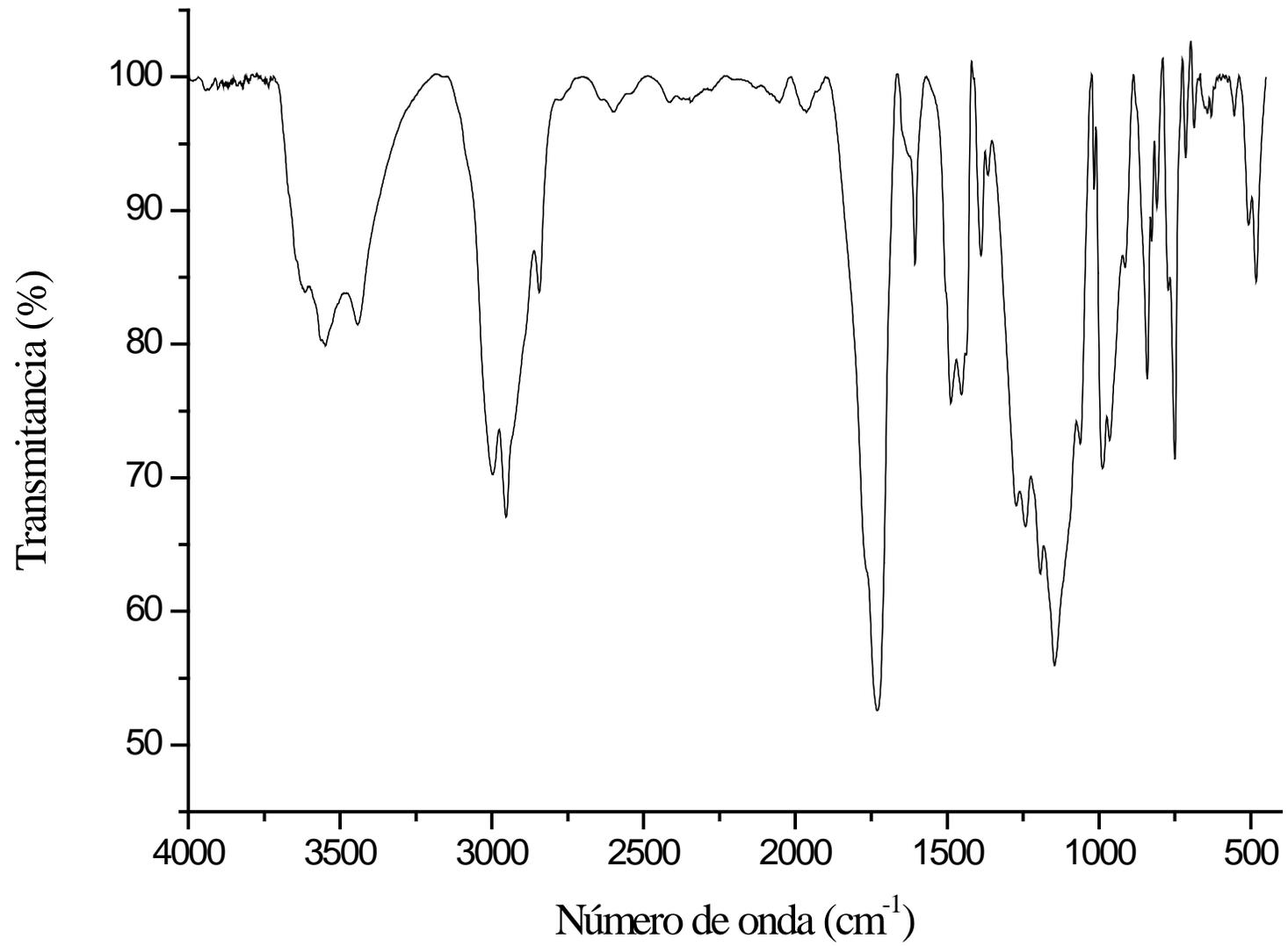


Figura 38. Espectro de FTIR del copolímero poli(*p*-ACBA-co-MMA) (90/10)